

Die Beladung von Lewatit S 100
mit seltenen Erden und der Einfluß
von Metallionen auf ihre Trennung
nach der Ionenaustauschmethode

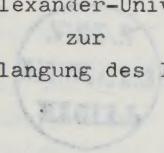
Erlangen 1961

von

Erwin Zimmerhackl
aus Wiesengrund

DIE BELADUNG VON LEWATIT S 100 MIT
SELTENEN ERDEN UND DER EINFLUSS VON
METALLIONEN AUF IHRE TRENNUNG NACH
DER IONENAUSTAUSCHMETHODE.

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von
Erwin Zimmerhackl
aus
Wiesengrund

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:
19. Juli 1961



Dekan: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Inhaltsverzeichnis.

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	5
	<u>I. Teil</u>	
	Der Einfluß von Metallen auf die Trennung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode.	
3.	Aufbau der Apparatur und grundsätzliche Arbeitsmethoden	6
3.1	Physikalische und chemische Natur von Lewatit S 100	6
3.2	Die chemischen Eigenschaften des Komplexbildners Nitrilotriessigsäure	6
3.3	Aufbau der Versuchsanordnung	8
3.4	Arbeitsmethoden	8
3.4.1	Beladung	8
3.4.2	Elution	9
3.4.3	Regeneration der Säulen	9
3.4.4	Die quantitative Bestimmung der Metalle	10
4.	Versuche und Ergebnisse	14
4.1	Die Elutionsreihenfolge eines Gemisches aus Seltenern Erden und Zusatzmetall	14
4.1.1	Ausgangsmaterial 1	14
4.1.2	Ausgangsmaterial 2	27
4.1.3	Das Verhalten von Nickel und Aluminium	31
4.2	Die Verbesserung des Trenneffektes bei Zusatz eines Metalls zu einem Gemisch Seltener Erden	33
4.3	Der Einfluß von mit verschiedenen Metallen beladenen Entwicklersäulen auf den Trenneffekt	43
5.	Diskussion der Trennergebnisse	61
5.1	Die Elutionsreihenfolge eines Gemisches aus Seltenern Erden und Zusatzmetall bei Verwendung von Lewatit S 100 als Ionenaustauscher und Nitrilotriessigsäure als Komplexbildner	61
5.1.1	Die Bedeutung der Versuche	61
5.1.2	Austauschgleichgewichte	61
5.1.3	Die Elutionsreihenfolge	64
5.2	Die Verbesserung des Trenneffektes bei Zusatz eines Metalls zu einem Gemisch Seltener Erden	68
5.2.1	Das Ziel der Untersuchungen	68
5.2.2	Diskussion	68
5.3	Der Einfluß von mit verschiedenen Metallen beladenen Entwicklersäulen auf den Trenneffekt	71

5.4	Die Elutionsreihenfolge von Gemischen in bezug auf Komplexstabilität und Affinitätskonstante	79
-----	--	----

II. Teil

Die Beladung von Lewatit S 100 mit Seltenen Erden

6.	Die Abhängigkeit der Durchbruchskapazität	81
6.1	Versuchsapparatur	81
6.2	Die Bereitung der Lösung	81
6.3	Die Bestimmung der Durchbruchskapazität	81
6.4	Ergebnisse	81
7.	Die Verteilung von Seltenen Erden auf Austauschersäulen	84
7.1	Aufbau der Versuchsapparatur	84
7.2	Die Bereitung der Versuchslösung	85
7.3	Die Bestimmung der Zonen	85
7.4	Ergebnisse	85
8.	Die Anreicherung Seltener Erden bei der Beladung von Austauschersäulen	90
8.1	Aufbau der Versuchsapparatur	90
8.2	Die Bereitung der Versuchslösung	90
8.3	Die Bestimmung der Anreicherung	91
8.4	Ergebnisse	91
9.	Die Affinitätskonstanten einiger zweiwertiger Metallionen und Seltener Erden für Lewatit S 100	96
9.1	Die Abhängigkeit der Kapazität von Lewatit S 100 von der Korngröße	96
9.2	Die Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen $\text{Cu(AT-SO}_3)_2$ und Metallionen	97
9.3	Die Affinitätskonstanten der Metallionen zu $\text{Cu(AT-SO}_3)_2$	98
9.4	Die Affinitätskonstanten der Metallionen zu $\text{Na(AT-SO}_3)$	99
10.	Diskussion der Ergebnisse	101
10.1	Die Bedeutung von Korngröße, Konzentration der Lösung, Tropfgeschwindigkeit, pH und Gehalt an NH_4Cl für die Kapazität des Ionenaustauschers Lewatit S 100	101
10.2	Die Verteilung Seltener Erden auf Austauschersäulen	104

10.3	Die Anreicherung Seltener Erden bei der Beladung von Ionenaustauschern und ihre Abhängigkeit von Tropfgeschwindigkeit, Gehalt der Erdenlösung, pH, Austauscherstadium und Höhe der Austauschersäule	106
10.4	Die Affinitätskonstanten einiger zweiwertiger Metallionen und Seltener Erden für Lewatit S 100	109
10.5	Ein Vergleich der gefundenen Ergebnisse mit theoretischen Betrachtungen über die Selektivität von Ionenaustauschern	110
11.	Zusammenfassung	114
12.	Literaturverzeichnis	117
13.	Lebenslauf	124

Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung.

Infolge ihrer außerordentlich nahen Verwandtschaft nehmen die Elemente der Seltenen Erden eine Sonderstellung unter den Grundstoffen ein. Diese kommt in der großen Ähnlichkeit ihrer chemischen, physikalischen und kristallographischen Eigenschaften zum Ausdruck. Die Ursache liegt im Ausbau der 4f-Elektronenbahn bei gleichbleibender Valenzelektronenzahl. Auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften rechnet man auch noch das Scandium und das Yttrium zur Gesamtgruppe der Seltenen Erden.

Die Änderungen der Eigenschaften mit der Ordnungszahl lassen sich nach drei Gesichtspunkten festlegen, nämlich:

1. periodische (wie Wertigkeit, Atomvolumen und magnetisches Verhalten),
2. symmetrische (zum Beispiel die Verschiebung der Lichtabsorptionsbanden),
3. fortlaufende (wie etwa die Änderung der Atom- und Ionenradien und der Basizität der Lanthaniden).

Durch die große Ähnlichkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften treten bei einer Trennung der Seltenen Erden viele Schwierigkeiten auf, die bis heute in zahlreichen Versuchen mit mehr oder weniger Erfolg überwunden wurden.

So gelang W.Feit 1937 die erste Reindarstellung Seltener Erden. Mit analytischen Methoden stellte er nach 10 000 fraktionierten Kristallisationen reines Holmium dar. S.Sudgen und S.R.Tailby¹⁾ gewannen durch fraktionierte Kristallisation des Doppelnitrates mit Magnesium Samarium und W.Prandtl²⁾ stellte mit Ammonoxalat Terbium dar. Außer diesen finden sich in der Literatur ähnliche Versuche mit Dimethylphosphaten, Doppelsulfaten, Bromaten, Karbonaten, Doppelkarbonaten und Doppelnitraten. Trennungen auf Grund der Basizitätsunterschiede gelangen W.Prandtl und Lösch³⁾, Rauschenberger^{4), 5)} und Huttner⁶⁾ und schließlich Trombe⁷⁾.

Fraktionierungen mit organischen Reagenzien brachten jedoch keinen Fortschritt.

Die fraktionierte Elektrolyse der Yttererden untersuchten Donniss und Ray⁸⁾ ebenso Donniss und v.d.Meulen⁹⁾. Die Darstellung von Eu, Yb, Gd und Sm gelang schließlich durch elektrolytische Reduktion an Quecksilberelektroden bei Gegenwart von Sulfationen und Erdalkalisulfaten¹⁰⁻¹⁸⁾. Brukl¹⁹⁾ und Marsh²⁰⁾ entwickelten die Amalgammethode zur Darstellung von Sm, Eu und Yb.

Eine weitere Trennmöglichkeit beruht auf den großen magnetischen Unterschieden der Seltenen Erden. I. und W. Noddack, E. Wicht und H. Poltmann²¹⁻²³⁾ arbeiteten Trennverfahren im inhomogenen Magnetfeld aus.

Schließlich konnten W. Fischer und Mitarbeiter²⁴⁾ Seltene Erden durch deren Verteilung zwischen einer wässrigen Lösung und mit ihr nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln trennen.

Alle diese Versuche ergaben jedoch trotz großen Arbeitsaufwandes nur geringe Mengen Seltener Erden. Erst die Anwendung synthetischer Ionenaustauscher erlaubte eine relativ einfache Großtrennung Seltener Erden. Schon im Jahre 1936 hatten E. Lange und K. Nagel²⁵⁾ eine Trennung Seltener Erden mit Hilfe von Ionenaustauschern vorgeschlagen. Der erste Versuch wurde jedoch erst im Jahre 1947 von G. Russel und D. W. Pearce durchgeführt. Er kann als Grundlage dieser neuen Verfahrensweise betrachtet werden: Ein mit Zeolith gefülltes Glasrohr wurde mit einer Seltenerdennitrat-Lösung beschickt und das Filtrat in Fraktionen aufgenommen. Bei der Regeneration mit NaCl-Lösung wurden ebenfalls Fraktionen entnommen. Die Untersuchung der Fraktionen ergab eine geringe Anreicherung der leichteren Seltenen Erden in den Spitzenfraktionen und der schwereren in den Endfraktionen. Ursache dieser Anreicherung ist die verschiedene Affinität der Seltenen Erden zum Adsorbens.

Die Weiterentwicklung dieser Verfahren erfolgte im Rahmen des Manhattanprojekts (USA) von zwei Forschergruppen. Sie trennten die bei der Uranspaltung anfallenden Seltenen Erden. Die eine Arbeitsgemeinschaft belud ein mit synthetischem Austauscher (Amberlite und Calcit) gefülltes Glasrohr mit einer kleinen Menge Seltener Erden und eluierte dann mit Zitronensäure. Dabei erwies sich der synthetische Austauscher wegen seiner größeren Kapazität und besser abgestuften Bindungsfestigkeit als vorteilhafter. Durch Anwendung von Zitronensäure konnte eine weitere Verbesserung erreicht werden. Sie bildet nämlich mit den Seltenen Erden Komplexverbindungen verschiedener Stabilität und zwar komplementär zur Bindungsfestigkeit. (Die Stabilität fällt vom Cp zum La.) Auf diese Weise trennten E.R.Tompkins, G.E.Boyd, S.W.Mayer und Mitarbeiter²⁷⁻²⁹⁾ mg-Mengen fast quantitativ. Die zweite Arbeitsgemeinschaft mit F.H.Spedding und Mitarbeitern³⁰⁻³²⁾ veröffentlichte 1947 die Trennung von g-Mengen. Verbesserungen dieser Verfahren wurden 1948-1953 von F.H.Spedding, E.R.Tompkins, G.E.Boyd und Mitarbeitern³³⁻⁴⁴⁾ bekanntgegeben.

F.T.Fitch und D.R.Russel⁴⁵⁻⁴⁶⁾ führten als neuen Komplexbildner Hydrazinodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure ein. Damit wurde der große Vorteil der Aminopolyessigsäuren offenbar.

Diese Verfahren änderten J.Loriers und Mitarbeiter⁴⁷⁻⁵²⁾ dahingehend ab, daß sie mehrere hintereinandergeschaltete Säulen verwendeten und diese erst gemeinsam und dann getrennt eluierten.

Neue Aminopolyessigsäuren und den Einfluß der Austauscherform untersuchten L.Holleck und L.Hartinger^{53,54)}. Auch L.Wolf und Massone⁵⁵⁾ beschäftigten sich mit neuen Komplexbildnern.

Die erste Trennung in größerem Maßstabe beschrieb F.H.Spedding⁵⁶⁾. Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen sättigte er bei der Beladung den Austauscher mit Seltenen Erden und schaltete eine zweite Säule vor, die er mit CuSO_4 -Lösung

beladen hatte. Bei der Elution mit Nitrilotriessigsäure über die Cu-Säule kamen die Seltenen Erden erst nach dem Austausch gegen Kupfer zum Durchbruch. Damit konnte er den Trenneffekt trotz Sättigungsbeladung aufrechterhalten. W.Noddack und G.Oertel⁵⁷⁾ übertrugen dieses Verfahren auf kg-Mengen und erzielten ein gutes Ergebnis bei der Trennung von Yttererden. W.Noddack und Mitarbeiter⁵⁸⁻⁵⁹⁾ untersuchten ferner die Abhängigkeit des Trenneffektes von den verschiedenen Versuchsbedingungen.

Die Theorie erlaubt es noch nicht, praktische Erfahrungen quantitativ zu erklären. Die Kinetik des Austausches von Alkalien gegen Wasserstoff wurde von G.Dickel und Mitarbeitern⁶⁰⁻⁶²⁾ untersucht, G.E.Boyd und Mitarbeiter⁶³⁾ berechneten die Adsorptionsenergien von Austauschreaktionen aus Gleichgewichtsmessungen. Sie zeigten, daß die Affinität der einzelnen Ionen zum Austauscher von der Wertigkeit und dem Ionenradius abhängt. G.Schwarzenbach⁶⁶⁻⁶⁸⁾ untersuchte den Einfluß verschiedener Komplexone auf Metallionen. Er konnte die Struktur und die Stabilitätskonstante vieler Komplexe bestimmen. W.Noddack und G.Oertel⁵⁷⁾ schließlich errechneten die Affinitätskonstanten und die Stabilitätskonstanten der einzelnen Seltenen Erden aus den Austauschgleichgewichten. Einen Überblick über die Forschungsergebnisse zur Ionenaustauschtheorie finden wir in den Büchern von F.Helfferich⁶⁴⁾ und R.Grießbach⁶⁵⁾.

2. Problemstellung.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß verschiedener Metalle auf die Trennung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode und die Elutionsreihenfolge untersucht werden. Da bei der Beladung von Austauschersäulen große Kapazitätsschwankungen auftreten können, wurde im zweiten Teil die Abhängigkeit der Kapazität des Austauschers von den Variablen geprüft. Anschließend sollte noch untersucht werden, ob bereits bei der Beladung der Austauschersäulen mit einer Lösung Seltener Erden eine meßbare Anreicherung stattfindet, und wovon diese etwa abhängt.

Im einzelnen sollte untersucht werden:

- 1.) die Elutionsreihenfolge eines Gemisches aus Seltenen Erden und einem Zusatzmetall bei Verwendung von Lewatit S 100 als Ionenaustauscher und Nitrilotriessigsäure als Komplexbildner;
- 2.) die etwaige Verbesserung des Trenneffekts bei Zusatz eines Metalls zu einem Gemisch Seltener Erden;
- 3.) der Einfluß der mit verschiedenen Metallionen beladenen Entwicklersäulen auf den Trenneffekt;
- 4.) die Elutionsreihenfolge der Gemische in bezug auf Komplexstabilität und Affinitätskonstante;
- 5.) die Bedeutung von Korngröße, Konzentration der Lösung, Tropfgeschwindigkeit, pH und Gehalt an Fremdionen für die Kapazität des Ionenaustauschers Lewatit S 100;
- 6.) die Anreicherung Seltener Erden bei der Beladung von Ionenaustauschern und ihre Abhängigkeit von Tropfgeschwindigkeit, Zusammensetzung der Erdenlösung, pH und Austauscherstadium.

I. Teil.

Der Einfluß von Metallionen auf die Trennung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode.

3. Aufbau der Apparatur und grundsätzliche Arbeitsmethoden.

3.1 Physikalische und chemische Natur von Lewatit S 100.

Lewatit S 100 kommt als Gemisch brauner Kügelchen vom Durchmesser 0,3-1 mm und einer Totalkapazität von 4,75 mval/g (bezogen auf die Trockensubstanz) in den Handel. Sein Schüttgewicht beträgt 800-900 g/l. Bei Versuchen darf man die Temperatur von 110 C nicht überschreiten, kann aber den pH zwischen 0 und 12 wählen.

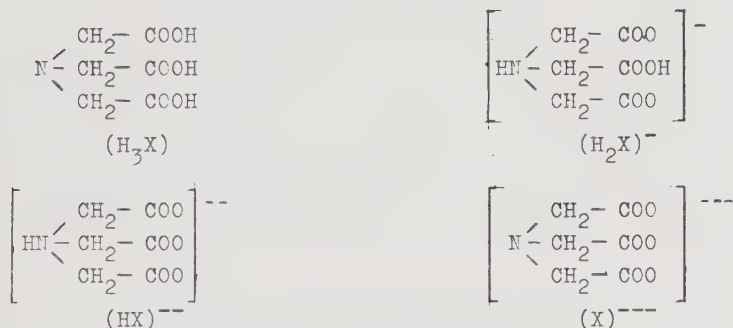
Der Austauscher stellt ein Copolymeres des Styrols und Divenylbenzols dar und liegt in Form eines dreidimensionalen, wasserunlöslichen Molekülgerüsts vor, das nachträglich sulfuriert wurde. Die Zahl der $-SO_3H$ - Gruppen bestimmt die Austauschkapazität.

Beim Ionenaustausch werden die H-Ionen (im Metallstadium die Metallionen) von anderen Ionen ersetzt. Mit fallendem Ionenradius und wachsender Ionenladung nimmt die Affinität der Metallionen zum Austauscher zu, das heißt also: große Ionen werden durch kleine ersetzt, Ionen geringer Wertigkeit durch solche höherer Wertigkeit.

3.2 Die chemischen Eigenschaften des Komplexbildners Nitrilotriessigsäure.

Der Komplexbildner Nitrilotriessigsäure gehört zu den Aminopolyessigsäure. Wie aus dem Dissoziationsgleichgewicht hervorgeht, ist sie eine dreibasige Säure. Zwei Wasserstoffionen werden leicht abgegeben und man erhält so eine starke, zweibasige Säure. Das dritte Wasserstoffion jedoch dissoziiert erst im stark alkalischen Medium. Aus diesem Grunde reagiert

das im Handel erhältliche Trinatriumsalz stark alkalisch.



G.Schwarzenbach und Mitarbeiter⁶⁶⁻⁶⁹⁾ berechneten nach der Auswertung von Neutralisationskurven die Struktur der Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallkomplexverbindungen mit Nitrilotriessigsäure. Auch die Ermittlung der Komplexstruktur dreiwertiger Metalle, insbesondere der Seltenen Erden, erfolgte durch G.Schwarzenbach nach der gleichen Methode. Neutralisationsversuche von L.Hartinger⁵⁴⁾ und polarographische Messungen von W.Noddack und G.Oertel⁵⁷⁾ ergaben das gleiche Resultat. Andere Autoren halten es für möglich, daß ein Gemisch verschiedener Komplexverbindungen vorliegt. G.Schwarzenbach gelang es auch, das Vorliegen zweier Komplexverbindungen bei La und Ce nachzuweisen. In der vorliegenden Arbeit verwenden wir die von W.Noddack, G.Schwarzenbach und L.Hartinger ziemlich sicher gestellte Struktur der Komplexverbindungen Seltener Erden $(\text{E}_2\text{X}_3)^{-3}$. Wie D.Eckhard⁷⁰⁾ zeigte, vermag die Nitrilotriessigsäure mit Seltenen Erden drei verschieden stabile Komplexverbindungen zu bilden, die erste sehr unbeständige wird oberhalb pH 1,8, die zweite stabile bei pH 4,3 und die dritte schließlich oberhalb pH 7 gebildet. Die Beständigkeit in gewissen pH-Bereichen und die abgestuften Stabilitätskonstanten machen die Nitrilotriessigsäure zu einem

vorzüglichsten Elutionsmittel bei der Trennung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode.

Was die Konzentration der Lösung anbetrifft, so verwendeten F.T.Fitch und D.R.Russel⁴⁵⁻⁴⁶⁾ sowie L.Holleck und I.Hartinger⁵³⁻⁵⁴⁾ in ihren Arbeiten eine 0,5 %-ige Lösung.

Im Gegensatz zu Äthylendiaminotetraessigsäure, die F.H. Spedding anfangs bei seinen Trennungen verwendete, kann Nitrilotriessigsäure auch im sauren Medium benützt werden. Erstere fällt bereits bei pH 4 als Säure aus.

3.3 Aufbau der Versuchsanordnung.

In den Versuchen 4.1.1, 4.1.2 und 4.3 wurden jeweils drei Glasrohre vom Innendurchmesser 0,9 cm und von 1,2 m Länge unten mit durchbohrten Gummistopfen und eingesetzten Glasröhrchen versehen. Nachdem die Rohre mit Hähnen verschlossen waren, wurden sie mit Wasser und lufttrockenem Austauscher Lewatit S 100 bis zu einer Höhe von 1 m gefüllt.

Im Versuch 4.1.3 wurden jeweils nur zwei dieser Rohre mit einer Austauschersäule von 0,5 m verwendet.

Der Versuch 4.2 jedoch wurde in größerem Maßstab ausgeführt. Wir verwendeten wieder drei Rohre vom Innendurchmesser 2,4 cm und einer Länge von 1,3 m. Die Füllhöhe betrug 1m.

Diese Rohre wurden nebeneinander an einem Gestell befestigt und nach dem Beladen entsprechend durch Steigröhrchen von 0,3 cm verbunden. (Abb. 1)

3.4 Arbeitsmethoden.

3.4.1 Beladung. In den Versuchen 4.3 wurde Säule I mit einer Lösung Seltener Erden, Säule II und III dagegen mit einer Metallsalz-Lösung beschickt. In den unter 4.1.1, 4.1.2 und 4.2 angeführten Versuchen jedoch beluden wir Säule I mit der Lösung eines Gemisches Seltener Erden und Zusatzmetall, Säule II und III mit einer CuSO_4 -Lösung, in 4.1.3 schließlich die erste Säule mit einer Metallsalz-Lösung, die zweite eben-

falls mit einer CuSO_4 -Lösung. Während wir in den Versuchen 4.1 und 4.2 die erste Säule bis zum Durchbruch beluden, beschickten wir diese in den Versuchen unter 4.3 nur zur Hälfte. in den größeren Versuchen unter 4.2 betrug die Tropfgeschwindigkeit 3 ccm/min, in den kleineren unter 4.1 und 4.3 1 ccm/min

Bei der vollständigen Beladung wurde die ausfließende Lösung laufend mit Oxalsäure auf Seltene Erden und mit den entsprechenden Reagenzien auf die anderen Metalle untersucht. Nach der Beladung spülten wir die Säulen gründlich mit destilliertem Wasser.

Als Ausgangsmaterial lösten wir Gemische Seltener Erden in verdünnter Säure und verdünnten mit Wasser bis zu einer Konzentration von 15 g/l.

In den entsprechenden Versuchen setzten wir die Zusatzmetalle in Form einer 1,5 %-igen Metallsalzlösung zu. Auch die für die Entwicklersäulen verwendeten Metallsalz-Lösungen waren 1,5 %-ig.

Den so erhaltenen Lösungen wurde so viel Ammoniak zugesetzt, daß die Metalle gerade noch in Lösung blieben.

3.4.2 Elution. Nach der Verbindung der drei Säulen mit Steigröhrchen wurde Säule I mittels eines Hebers mit der Elutionslösung beschickt. Bei den Versuchen 4.1.1, 4.1.2 und 4.3 wurden Fraktionen zu 50 ccm, bei den Versuchen 4.1.3 solche zu 25 ccm und bei 4.2 zu 750 ccm entnommen.

Die Elutionslösung wurde folgendermaßen bereitet: 200 g Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure lösten wir in destilliertem Wasser und stellten mit verdünnter Salpetersäure und Ammoniak auf pH 6 ein.

3.4.3 Regeneration der Säulen. Da der Komplexbildner als Natriumsalz vorliegt, befinden sich die Säulen nach der Elution wieder im Na-Stadium. Es ist also nur eine gründliche Spülung mit Wasser nötig.

3.4.4 Die quantitative Bestimmung der Metalle.

Seltene Erden. Die entsprechenden Lösungen stellt man auf pH 1 ein, bringt sie zum Sieden und versetzt sie dann mit Oxalsäure. (In den Versuchen 4.1 und 4.3 wurden 5 g in 4.2 25 g Oxalsäure zugesetzt.) Nach kurzem Aufkochen läßt man die Lösung erkalten und filtriert den Niederschlag ab. Er wird in Tiegel gebracht, 1/2 Stunde geglüht und ausgewogen. Die Analyse der Oxyde erfolgt nach der Röntgenfluoreszenzmethode. Die Genauigkeit dieser Untersuchungen beträgt etwa 5 %.

Kupfer. Nach Zusatz von konz. H_2SO_4 engt man die kupferhaltige Lösung bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein. Die erkaltete Lösung verdünnt man auf 150 ccm und bestimmt das Kupfer bei 70 - 80°C elektrolytisch. In der Restlösung werden die Seltenen Erden bestimmt. Die quantitative Beseitigung des Kupfers kann mit H_2S bei pH 1 erfolgen.

Nickel, Kobalt. Die entsprechenden Lösungen werden mit 50 ccm konz. Ammoniak und 10 g NH_4Cl versetzt und zum Sieden erhitzt. Die unvollständige Hydroxydfällung der Seltenen Erden filtriert man ab und wäscht sie mehrmals. Das vereinigte Wasser und Filtrat erwärmt man auf 50°C und bestimmt dann Nickel oder Kobalt durch Elektrolyse. Der gelöste Hydroxydniederschlag und die Restlösung der Elektrolyse enthalten die Seltenen Erden. Eine quantitative Entfernung beider Metalle aus den Lösungen erfolgt durch mehrmaliges Umfällen mit Ammoniak unter Ammonsalzzusatz.

Cadmium. Die Fraktionen werden mit 2,5 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und auf 100 ccm verdünnt. Beim Einleiten von H_2S fällt Cadmium als Sulfid aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach gründlichem Waschen in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und auf 100 ccm eingeengt. Dabei verkokt auch der überschüssige Schwefelwasserstoff. Nach dem Erkalten setzt man bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenolphthalein Natronlauge zu und dann eine Lösung von KCN in Wasser, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Durch Elektrolyse bei 50°C kann das Metall aus dieser Lösung bestimmt werden.

Zink. Der Komplexbildner wird durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört, der Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen und mit 50 ccm 20 %-iger Natronlauge versetzt. Das ausgefallene Seltenerden-Hydroxyd wird abfiltriert. Im Filtrat wird Zink durch Elektrolyse bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Restlösung wird mit der salzsauren Lösung der Hydroxyde vereinigt und auf Seltene Erden verarbeitet.

Mangan, Magnesium, (Zink). Die Seltene Erden fällt man bei pH 1 aus den entsprechenden Lösungen mit Oxalsäure. Da diese Trennung nicht quantitativ verläuft, müssen die Oxyde der Seltene Erden mit Ammoniak und Ammonsalzen umgefällt und ein zweites Mal mit Oxalsäure gefällt werden. Die vereinigten Filtrate dampft man ein und raucht schließlich mit H_2SO_4 ab. Im gelösten Rückstand bestimmt man die Metalle in der bekannten Weise als Pyrophosphate.

Eisen, Aluminium. Fe^{+2} -Lösungen werden mit Perhydrol zu Fe^{+3} -Lösungen oxydiert. Fe^{+3} und Aluminium können dann auf die gleiche Weise bestimmt werden. Dabei fällt man die Seltene Erden bei pH 1 mit Oxalsäure, wobei die Metalle in Lösung bleiben. Nach der Abtrennung des Oxalatniederschlages dampft man das Filtrat ein und zerstört das Komplexon und die Oxalsäure durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 . Den Rückstand löst man in Wasser und fällt die Metalle mit Ammoniak als Hydroxyde, die geglüht und als Oxyde ausgewogen werden.

Quecksilber. Die Lösungen werden auf pH 1 gebracht und Quecksilber mit H_2S ausgefällt. Das abfiltrierte Sulfid wird nach gutem Auswaschen bei 110°C getrocknet und ausgewogen.

Blei. Auch Blei kann als Sulfid abgetrennt werden. Der Sulfidniederschlag wird dann in heißer halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst. Diese Lösung versetzt man tropfenweise mit konz. H_2SO_4 und engt sie bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein. Nach dem Erkalten spült man den Bleisulfatbrei mit 100 ccm Wasser in ein Becherglas und setzt 100 ccm Methanol zu. Nach zwölf Stunden wird der Niederschlag abgesaugt und mit methanolhaltigem Wasser gewaschen. Der geglühte

Niederschlag wird ausgewogen.

Chrom. Nach der Abtrennung der Seltenen Erden mit Oxalsäure dampft man das Filtrat unter Zusatz von konz. HNO_3 fast bis zur Trockne ein, löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und oxydiert mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. Chrom kann dann als Bariumchromat bestimmt werden.

Calzium. Auch in diesem Falle trennt man die Seltenen Erden zuerst mit Oxalsäure bei pH 1 ab. Enthalten die Lösungen jedoch Calzium in größeren Mengen, dann müssen die geglyhten Oxalate wie bei Mangan umgefällt werden. Die vereinigten Filtrate werden mit konz. HNO_3 abgeraucht und mit verdünnter Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Calzium fällt man schließlich bei pH 7 mit Ammonoxalat, filtriert das Calziumoxalat ab und titriert es mit Kaliumpermanganat.

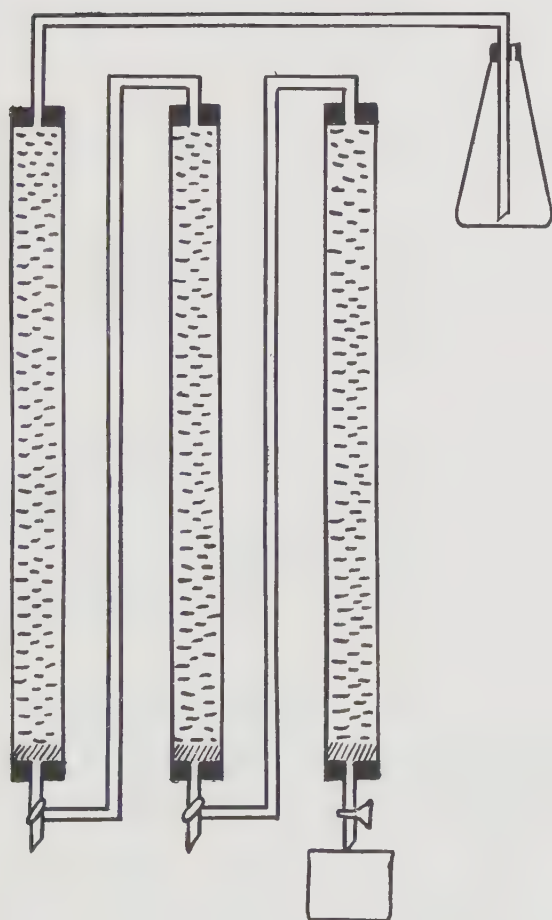


Abb. 1

4. Versuche und Ergebnisse.

4.1 Die Elutionsreihenfolge eines Gemisches aus Seltenen Erden und Zusatzmetall.

4.1.1 Ausgangsmaterial 1:

Cp :	2,0 Mol-%,	Gd :	0,5 Mol-%,	Pr :	6,5 Mol-%,
Yb :	17,5 Mol-%,	Sm :	7,5 Mol-%,	Ce :	19,0 Mol-%,
Y :	20,0 Mol-%,	Nd :	22,0 Mol-%,	La :	5,0 Mol-%.

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trinatriumsalz) 1 %-ig.

Elutionsgeschwindigkeit: 1 ccm/min.

pH: Die Elutionslösung wurde auf pH 6 eingestellt.

Fraktionen: Es wurden jeweils Fraktionen von 50 ccm entnommen.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir ein Ceriterdengemisch, dem wir Cp und Yb zusetzten, um auch Metalle, deren Elutionsmaxima in das Gebiet der Yttererden fallen, erfassen zu können. Die Menge des zugesetzten Metalls war dem durchschnittlichen Gewicht eines Bestandteils des Gemisches äquimolar. Wir beluden Säule I in den folgenden Versuchen bis zum Durchbruch der Seltenen Erden, beziehungsweise des zugesetzten Metalls.

Für die Festlegung der Elutionsreihenfolge ist nicht in allen Fällen die Auswertung der ganzen Trennung nötig. Aus diesem Grunde beschränkten wir uns teilweise auf die quantitative Bestimmung desjenigen Ausschnittes der Elution, der das zugesetzte Beimetall und wenige vorher und nachher eluierte Fraktionen enthielt.

Bei der "Umelution" der auf Säule I fixierten Ionen auf die folgenden Entwicklersäulen im Cu-Stadium mit Nitrilotriessigsäure-Lösung verdrängen die Seltenerdenionen und die Beimetallionen außer Al^{+3} und Fe^{+3} das Kupfer vom Austauscher.

Dieser Vorgang kann visuell gut verfolgt werden, da der Austauscher im Cu-Stadium schwarzbraun, in den anderen Stadien dagegen hellbraun gefärbt ist. Außerdem besitzt die Kupferverbindung der Nitrilotriessigsäure eine tiefblaue Farbe.

Etwa 1000 ccm der bei der Umelution aus Säule III zuerst ausfließenden blauen Lösung enthielten keine Seltenen Erden und wurden aus diesem Grunde verworfen. Dann klang die Elution des Kupfers ab, zugleich begann die der Seltenen Erden. Wir erhielten durchschnittlich 2 Mischfraktionen.

Fe^{+3} und Al^{+3} , welche zusammen mit Kupfer eluiert wurden, waren in Hinblick auf eine Trennung Seltener Erden mit Zusatzmetallen ohne Bedeutung und wurden deswegen nicht quantitativ bestimmt.

In den folgenden Tabellen ist der Verlauf der einzelnen Trennungen beschrieben. In der ersten Spalte sind die Nummern der Fraktionen, in der zweiten die Auswaagen an Seltenerdenoxyd und in der dritten die Auswaagen an Metalloxyd angegeben. Die übrigen Spalten enthalten die Zusammensetzung des Seltenerden-Gemisches in mg. In den Abbildungen ist der Verlauf der Elutionen dargestellt. Auf der Abszisse ist die Nummer der Fraktionen, auf der Ordinate die Auswaage an Oxyd angegeben.

T a b e l l e 1.
Zusatzmetall: Kupfer.

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Cp mg	Yb mg	Y mg	Gd mg	Sm mg	Nd mg
1	-	78,5	-	-	-	-	-	-
2	103,2	66,1	38,6	64,6	-	-	-	-
3	272,4	43,1	49,4	223,0	-	-	-	-
4	264,2	-	18,5	245,0	0,7	-	-	-
5	249,2	-	7,8	240,0	1,4	-	-	-
6	206,2	-	1,1	140,0	55,9	8,2	1,0	-
7	140,1	-	-	17,6	97,2	15,8	9,5	-
8	195,5	-	-	0,2	139,5	11,2	44,6	-
9	199,2	-	-	-	115,0	2,7	81,5	-
10	165,8	-	-	-	79,3	1,0	85,5	-
11	170,1	-	-	-	70,5	-	98,6	1,0
12	167,7	-	-	-	30,8	-	38,2	98,7
13	183,0	-	-	-	3,7	-	1,8	177,5
14	186,8	-	-	-	-	-	-	186,8
15	183,6	-	-	-	-	-	-	183,6

Fortsetzung der Tabelle 1.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Nd	Pr	Ce	La
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg
16	169,3	-	160,0	9,3	-	-
17	156,3	-	88,8	67,5	-	-
18	158,1	-	33,6	124,5	-	-
19	155,7	-	4,5	151,2	-	-
20	159,0	-	-	159,0	-	-
21	146,4	-	-	146,0	0,4	-
22	141,5	-	-	119,0	22,5	-
23	139,9	-	-	55,5	84,4	-
24	139,4	-	-	-	139,4	-
25	120,2	-	-	-	120,2	-
26	93,8	-	-	-	85,8	8,0
27	91,7	-	-	-	12,7	79,0
28	79,2	-	-	-	1,5	77,7
29	39,1	-	-	-	-	39,1
30	21,6	-	-	-	-	21,6
31	-	-	-	-	-	-

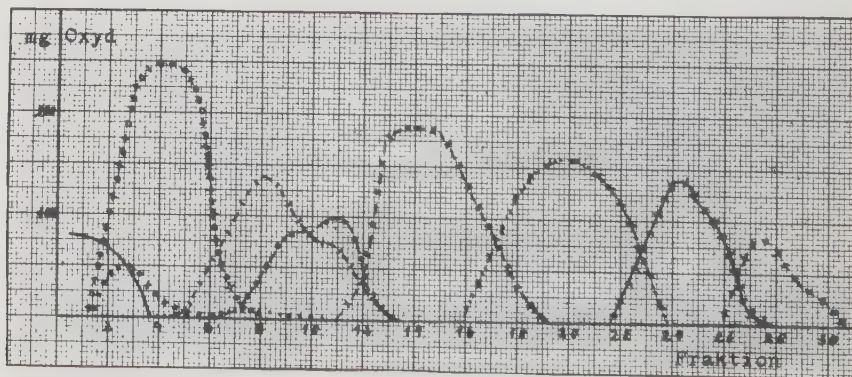


Abb. 2

Kupfer als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

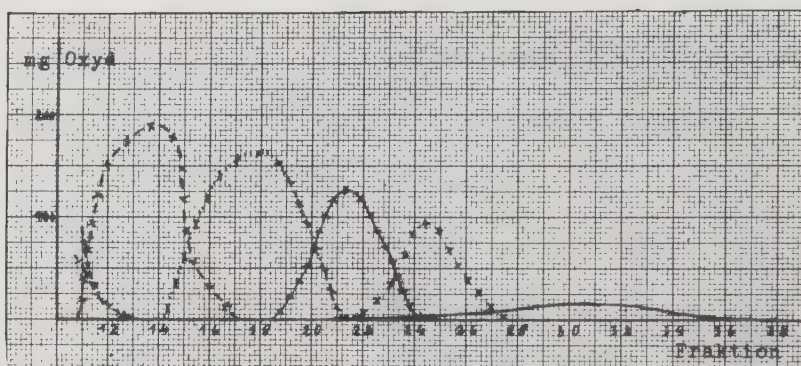


Abb. 3

Magnesium als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

Tabelle 3.

Zusatzmetall: Calcium.

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Y mg	Sm mg	Nd mg	Pr mg	Ce mg	La mg
11	169,5	-	66,5	102,7	0,3	-	-	-
12	140,4	-	35,7	47,2	57,5	-	-	-
13	149,8	-	41,6	3,5	104,7	-	-	-
14	151,8	-	0,5	0,7	146,1	4,5	-	-
15	157,5	-	-	-	74,3	83,2	-	-
16	153,7	-	-	-	28,7	125,0	-	-
17	148,0	-	-	-	10,0	138,0	-	-
18	142,7	-	-	-	2,6	138,0	2,1	-
19	129,7	-	-	-	-	111,2	18,5	-
20	124,2	-	-	-	-	29,5	94,7	-
21	126,4	-	-	-	-	-	126,4	-
22	128,2	1,1	-	-	-	-	110,0	18,2
23	99,9	1,4	-	-	-	-	33,9	66,0
24	84,0	2,4	-	-	-	-	3,0	81,0
25	63,2	3,5	-	-	-	-	-	63,2
26	28,4	4,8	-	-	-	-	-	28,4
27	18,2	5,3	-	-	-	-	-	18,2
28	-	8,4	-	-	-	-	-	-
29	-	9,8	-	-	-	-	-	-
30	-	9,8	-	-	-	-	-	-
31	-	13,5	-	-	-	-	-	-
32	-	16,2	-	-	-	-	-	-

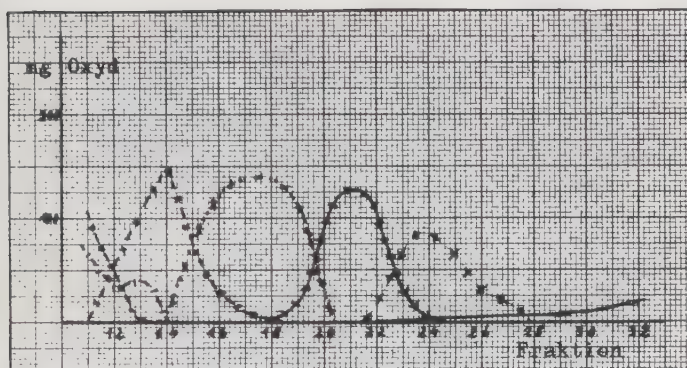


Abb. 4

Calcium als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

Tabelle 4.

Zusatzmetall: Zink.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Sm	Nd
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
2	65,8	1,8	19,8	46,0	-	-	-	-
3	192,2	22,1	72,1	120,1	-	-	-	-
4	194,1	49,1	36,1	158,0	-	-	-	-
5	176,1	57,3	23,0	153,1	-	-	-	-
6	147,0	68,7	12,0	131,5	3,0	0,5	-	-
7	134,0	7,9	1,5	56,7	58,1	8,2	9,5	-
8	145,4	4,8	0,1	19,4	88,7	7,8	29,4	-
9	149,2	4,2	-	6,9	98,3	2,1	41,9	-
10	156,2	2,9	-	-	84,2	-	72,0	-
11	163,6	1,8	-	-	65,8	-	69,8	28,0
12	152,7	-	-	-	14,9	-	54,8	83,0

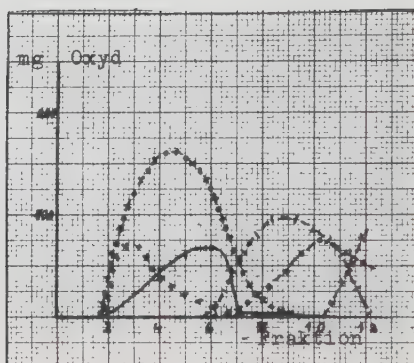


Abb. 5

Zink als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

Tabelle 5.

Zusatzmetall: Cadmium.

Fr.	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Sm	Nd
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
2	97,1	-	33,0	64,1	-	-	-	-
3	270,0	-	68,1	201,9	-	-	-	-
4	279,0	-	38,8	240,2	-	-	-	-
5	216,2	-	12,0	144,8	33,0	23,2	3,2	-
6	145,2	17,7	1,2	18,1	87,8	9,7	26,4	-
7	122,5	28,1	-	7,5	75,0	3,0	37,0	-
8	128,7	38,4	-	-	68,8	0,8	50,1	-
9	142,5	45,0	-	-	77,5	-	65,0	-
10	145,2	41,0	-	-	66,2	-	79,0	-
11	56,6	32,3	-	-	13,5	-	13,3	29,8

Fortsetzung der Tabelle 5:

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Y	Sm	Nd	Pr
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg
12	183,4	21,3	9,9	5,1	168,4	-
13	178,3	10,0	1,5	-	67,8	109,0
14	205,2	3,5	-	-	36,4	168,8

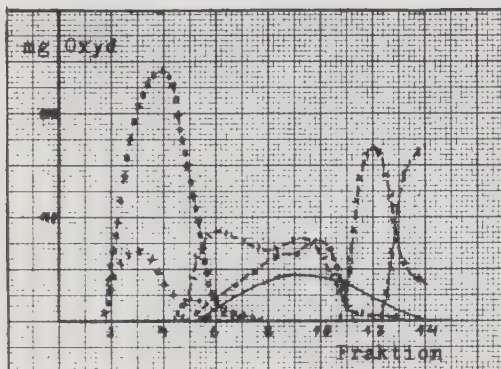


Abb. 6

Cadmium als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

T a b e l l e 6.

Zusatzmetall: Quecksilber.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Sm	Nd
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
2	118,0	21,0	35,6	82,4	-	-	-	-
3	280,8	27,8	62,5	218,3	-	-	-	-
4	240,2	39,2	37,3	196,5	6,4	-	-	-
5	160,2	46,8	10,0	90,2	54,7	-	5,3	-
6	144,6	46,8	0,9	51,5	69,9	0,8	21,5	-
7	142,7	46,0	0,2	6,0	79,3	7,6	49,6	-
8	148,8	29,0	-	-	78,2	3,9	66,7	-
9	156,1	36,8	-	-	60,1	1,9	88,7	5,4
10	144,4	66,0	-	-	36,0	0,1	99,0	9,3
11	157,8	68,2	-	-	4,4	-	9,9	143,5

Fortsetzung der Tabelle 6:

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Y	Sm	Nd	Pr	Ce	La
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
12	157,2	71,2	0,7	2,3	135,8	18,4	-	-
13	167,0	55,6	-	0,1	83,2	83,7	-	-
14	184,2	9,4	-	-	20,2	164,0	-	-
15	185,0	4,7	-	-	7,0	162,0	23,0	-
16	155,7	-	-	-	0,1	121,8	33,8	-

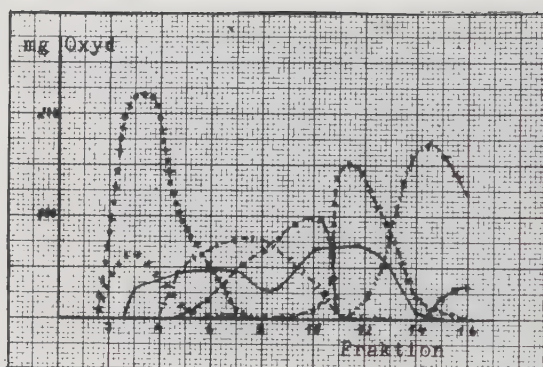


Abb. 7

Quecksilber als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

T a b e l l e 7.

Zusatzmetall: Blei.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg
3	146,9	39,0	78,4	68,5	-	-
4	193,5	88,6	46,0	147,5	-	-
5	160,0	142,0	26,0	134,0	-	-
6	110,0	210,6	10,0	100,0	-	-
7	73,1	239,1	3,1	68,0	2,0	-
8	90,4	190,1	-	36,1	47,2	7,1
9	151,4	21,0	-	14,6	121,2	15,6
10	148,7	6,6	-	1,4	146,4	0,9

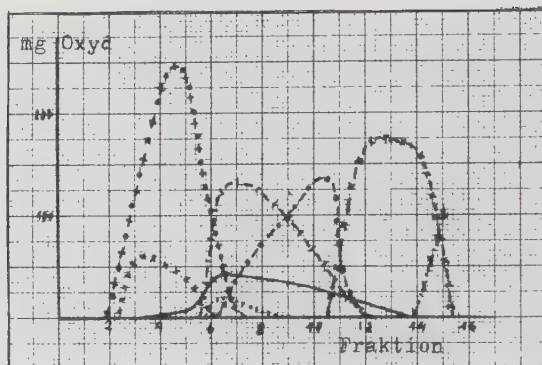


Abb. 9
Chrom als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

Tabelle 9.
Zusatzmetall: Mangan.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Y	Sm	Nd	Pr	Ce	La
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
12	224,4	-	72,0	148,0	4,4	-	-	-
13	176,9	-	18,5	32,4	126,0	-	-	-
14	185,1	-	2,5	3,8	178,8	-	-	-
15	174,3	-	-	1,0	163,1	10,2	-	-
16	177,7	-	-	-	157,9	19,8	-	-
17	161,0	-	-	-	95,0	66,0	-	-
18	171,9	-	-	-	37,7	134,2	-	-
19	172,0	-	-	-	6,1	165,9	-	-
20	153,0	-	-	-	1,1	150,6	1,3	-
21	148,1	-	-	-	0,3	133,4	14,4	-
22	152,6	-	-	-	-	48,1	104,5	-
23	156,0	17,1	-	-	-	24,5	131,5	-
24	147,5	24,2	-	-	-	-	147,5	-
25	124,1	27,2	-	-	-	-	124,1	-
26	90,5	38,8	-	-	-	-	74,0	16,5
27	75,4	47,1	-	-	-	-	2,4	73,0
28	76,2	43,2	-	-	-	-	-	76,2
29	43,8	25,7	-	-	-	-	-	43,8
30	15,7	12,5	-	-	-	-	-	15,7

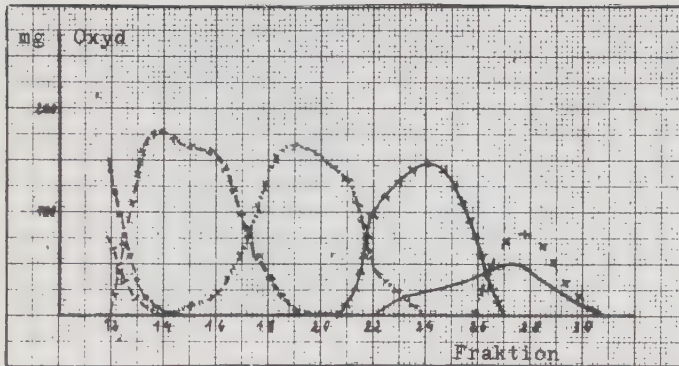


Abb. 10
Mangan als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

T a b e l l e 10.
Zusatzmetall: Eisen (2)

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Nd	Pr	Ce	La
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg
14	149,3	-	56,2	93,1	-	-
15	155,1	18,2	40,1	115,0	-	-
16	149,4	35,4	10,4	139,0	-	-
17	140,1	48,4	3,4	136,6	-	-
18	116,8	54,3	0,2	116,4	0,2	-
19	106,3	60,0	-	98,7	7,6	-
20	113,5	48,6	-	68,8	44,7	-
21	114,2	24,5	-	10,2	104,0	-
22	120,0	8,2	-	-	120,0	-
23	116,1	-	-	-	88,1	28,0
24	96,6	-	-	-	21,1	75,5
25	99,2	-	-	-	7,4	91,8
26	73,0	-	-	-	-	73,0
27	31,2	-	-	-	-	31,2
28	16,0	-	-	-	-	16,0
29	10,0	-	-	-	-	10,0

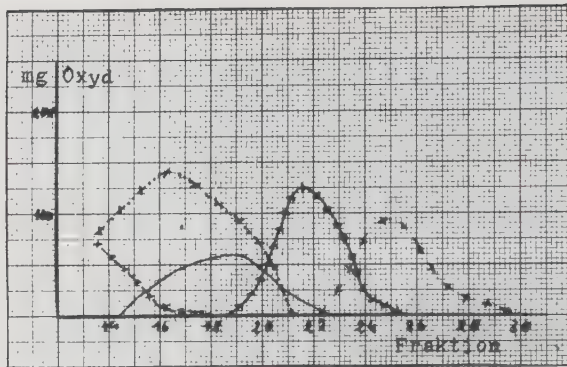


Abb. 11

Eisen (2) als Zusatzmetall zum Gemisch 1.

Tabelle 11.

Zusatzmetall: Kobalt.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Sm
Fr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
3	80,6	-	34,5	46,3	-	-	-
4	282,0	-	65,5	216,5	-	-	-
5	295,1	-	35,1	260,0	-	-	-
6	268,5	6,0	3,5	265,0	-	-	-
7	172,0	46,4	1,8	170,0	-	-	-
8	-	101,5	-	-	-	-	-
9	112,8	42,0	-	5,4	91,1	11,5	4,8
10	138,9	20,1	-	-	116,0	9,0	13,9
11	190,0	2,0	-	-	128,0	2,5	59,5

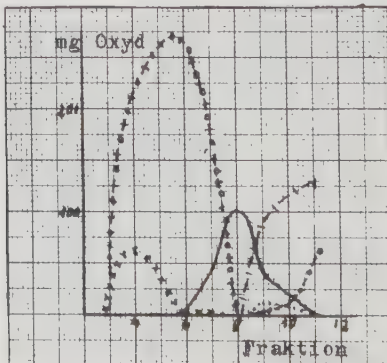


Abb. 12

Kobalt als Zusatzmetall zum Gemisch

Tabelle 12.
Zusatzmetall: Nickel.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Sm
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
1	-	1,5	-	-	-	-	-
2	-	2,7	-	-	-	-	-
3	-	5,3	-	-	-	-	-
4	-	15,2	-	-	-	-	-
5	111,4	49,6	50,2	61,2	-	-	-
6	187,3	57,2	80,2	107,1	-	-	-
7	235,8	33,1	57,2	178,6	-	-	-
8	270,0	14,1	10,9	259,1	-	-	-
9	240,9	1,1	4,9	234,7	1,3	-	-
10	176,7	0,6	1,2	96,2	75,1	2,0	2,2

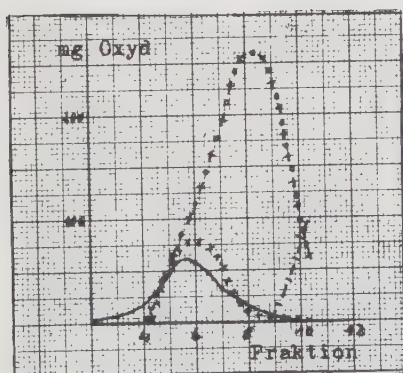


Abb. 13
Nickel als Zusatzmetall
zum Gemisch 1.

4.1.2 Ausgangsmaterial 2:

Yb: 40,0 Mol-% Ho: 2,2 Mol-% Gd: 0,1 Mol-%
Tm: 3,3 Mol-% Dy: 20,0 Mol-% Y : 4,4 Mol-%
Er: 26,7 Mol-% Tb: 3,3 Mol-%

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trinatriumsalz) 1 %-ig.

Elutionsgeschwindigkeit: 1ccm/min.

pH: Es wurde bei pH 6 gearbeitet.

Fraktionen: Die einzelnen Fraktionen enthalten jeweils 50 ccm

Wir versetzten das Gemisch 2 mit der doppelten äquimolaren Menge des Beimetalls, bezogen auf das durchschnittliche Gewicht eines Bestandteils.

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die Ergebnisse der Versuche dargelegt.

T a b e l l e 13.

Zusatzmetall: Zink.

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Yb mg	Tm mg	Er mg	Ho mg	Dy mg
3	80,0	44,7	80,0	-	-	-	-
4	194,8	87,5	194,5	0,3	-	-	-
5	228,0	95,5	226,0	2,0	-	-	-
6	267,9	99,0	264,0	3,9	-	-	-
7	268,8	104,2	258,4	10,4	-	-	-
8	257,5	95,1	245,0	12,5	-	-	-
9	266,5	87,8	235,2	31,3	-	-	-
10	281,3	72,5	208,8	71,2	1,3	-	-
11	311,5	56,0	150,1	125,4	36,0	-	-
12	385,7	32,6	92,4	153,3	140,0	-	-
13	377,0	1,4	31,1	104,8	241,0	0,1	-
14	406,5	-	15,1	67,2	320,1	4,1	-
15	386,0	-	3,9	29,2	336,0	11,3	5,6
16	309,3	-	-	1,5	247,1	21,6	39,6

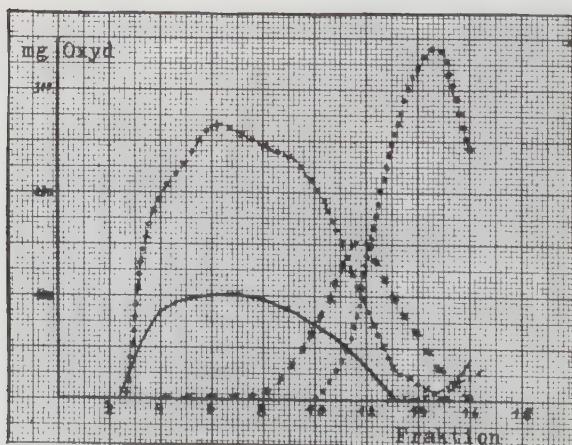


Abb. 14

Zink als Zusatzmetall zum Gemisch 2.

T a b e l l e 14.

Zusatzmetall: Blei.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Yb	Tm	Er	Ho	Dy
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
1	10,8	-	10,8	-	-	-	-
2	119,7	-	119,7	-	-	-	-
3	221,2	-	221,2	-	-	-	-
4	224,1	-	224,1	-	-	-	-
5	230,2	25,8	230,0	0,2	-	-	-
6	200,7	74,9	197,8	2,9	-	-	-
7	186,6	151,1	176,8	9,8	-	-	-
8	162,6	200,5	147,5	15,1	-	-	-
9	143,8	240,1	117,7	26,0	0,1	-	-
10	125,7	274,0	88,8	35,4	1,5	-	-
11	106,5	281,0	61,2	40,1	5,2	-	-
12	90,2	286,0	39,4	38,4	12,4	-	-
13	80,5	308,0	21,0	37,0	22,5	-	-
14	92,0	315,0	15,0	36,7	40,3	-	-
15	98,8	293,0	8,2	22,7	67,9	-	-
16	108,8	242,3	3,9	23,0	81,9	-	-
17	172,0	127,2	0,1	22,7	149,0	0,1	0,1
18	227,0	53,0	-	15,0	204,1	4,4	3,5
19	250,5	16,9	-	2,5	198,0	21,4	28,6
20	276,5	5,3	-	-	171,5	23,4	81,6
21	254,9	-	-	-	106,1	26,8	122,0

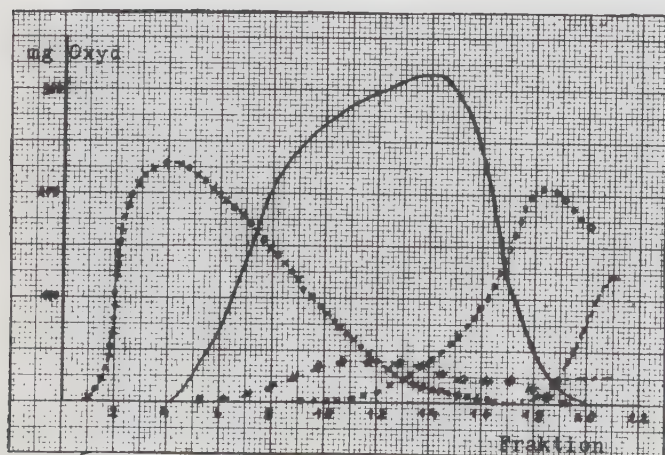


Abb. 15

Blei als Zusatzmetall zum Gemisch 2.

Tabelle 15.
Zusatzmetall: Kobalt.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Y
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
3	209,6	-	209,4	0,2	-	-	-	-	-
4	345,1	-	341,7	3,4	-	-	-	-	-
5	373,4	-	340,0	33,0	0,4	-	-	-	-
6	365,3	-	298,0	62,7	4,6	-	-	-	-
7	325,7	-	180,5	97,4	47,8	-	-	-	-
8	275,5	11,6	59,2	82,8	133,5	-	-	-	-
9	210,0	20,6	12,0	22,0	175,9	0,1	-	-	-
10	201,6	45,4	4,1	18,5	177,2	0,9	0,9	-	-
11	180,4	68,6	0,1	10,0	158,9	8,9	2,5	-	-
12	155,9	80,0	-	0,1	128,8	13,0	14,0	-	-
13	158,9	79,0	-	-	95,8	18,6	44,5	-	-
14	157,5	67,1	-	-	64,3	20,5	72,5	0,2	-
15	176,1	65,5	-	-	40,7	20,5	111,4	3,5	-
16	192,4	47,6	-	-	23,4	18,6	139,0	11,4	-
17	210,9	19,3	-	-	-	11,8	147,0	52,1	-
18	251,3	7,6	-	-	-	6,0	140,2	105,1	-
19	228,9	-	-	-	-	3,5	109,8	113,8	1,8

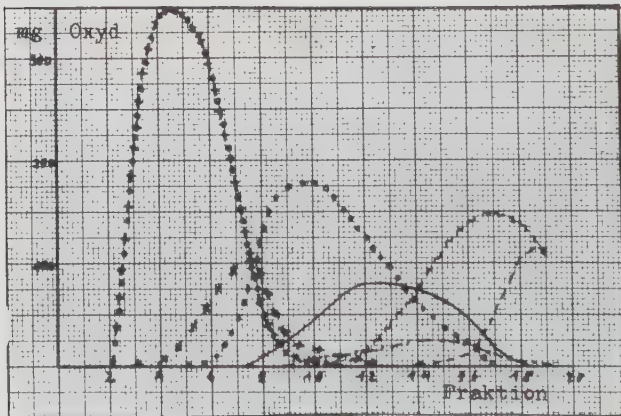


Abb. 16
Kobalt als Zusatzmetall zum Gemisch 2.

4.1.3 Das Verhalten von Nickel und Aluminium.

Elutionslösung: Nitritotriessigsäure (Trinatriumsalz) 1 %-ig.

Elutionsgeschwindigkeit: 0,75 ccm/min.

pH: Es wurde bei pH 6 gearbeitet.

Fractionen: Es wurden Fractionen von 25 ccm aufgefangen.

Die Untersuchung der Elutionsreihenfolge der Ionen Fe^{+3} und Al^{+3} ergab, daß beide vor den Seltenen Erden im ersten halben Liter der bei der Umelution aufgefangenen Lösung des Cu-Komplexes enthalten waren. Ni^{+2} dagegen brach zwar vor den Seltenen Erden, aber nach dem Kupfer durch.

Dieses unterschiedliche Verhalten von Al^{+3} und Ni^{+2} wurde in den Versuchen unter 4.1.3 noch einmal geprüft. Dabei verwendeten wir nur eine Säule im Cu-Stadium. Die Säule I beluden wir mit einer NiSO_4 - beziehungsweise AlCl_3 -Lösung.

Die Trennung der Gemische Cu/Ni und Cu/Al erfolgte in der bekannten Weise.

In den Tabellen dieses Abschnittes wird in der ersten Spalte die Nummer der Fractionen, in den Spalten 2 und 3 die bei der Analyse gefundene Zusammensetzung der Fractionen angegeben. Die in den Tabellen angeführten Werte sind in den jeweils folgenden Abbildungen dargestellt.

T a b e l l e 16.

Metalle: Kupfer, Nickel.

Fr.:	Cu	Ni	Fr.:	Cu	Ni
Nr.:	mg	mg	Nr.:	mg	mg
1	2,7	-	14	-	204,5
2	27,4	1,5	15	-	171,5
3	213,4	3,2	16	-	156,6
4	278,7	3,0	17	-	149,9
5	294,6	3,3	18	-	135,1
6	279,4	3,7	19	-	121,0
7	280,4	8,4	20	-	118,2
8	279,9	16,8	21	-	120,3
9	229,5	45,2	22	-	116,6
10	131,1	71,6	23	-	102,0
11	65,1	113,4	24	-	85,1
12	9,5	182,5	25	-	39,4
13	1,0	202,1	26	-	4,3

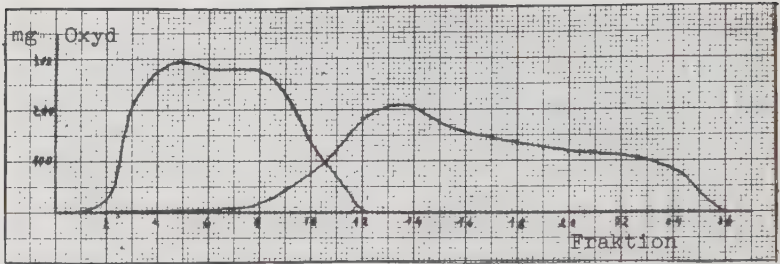


Abb. 17

Die Elution von Nickel über eine Entwicklersäule im Cu-Stadium.

Tabelle 17.

Metalle: Kupfer, Aluminium.

Fr.:	Cu	Al	Fr.:	Cu	Al
Nr.:	mg	mg	Nr.:	mg	mg
2	63,5	7,6	12	148,0	29,2
3	171,1	12,5	13	122,7	28,9
4	225,9	22,0	14	81,2	30,5
5	266,1	30,1	15	58,0	30,5
6	280,0	31,1	16	24,8	35,1
7	269,3	29,8	17	1,5	41,8
8	269,7	31,8	18	-	46,8
9	267,7	30,5	19	-	37,8
10	240,1	29,4	20	-	31,8
11	198,6	30,5	21	-	7,5

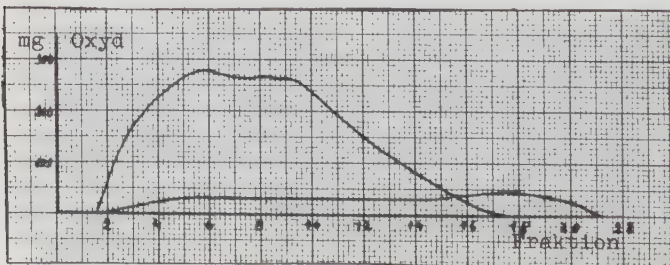


Abb. 18

Die Elution von Aluminium über eine Entwicklersäule im Cu-Stadium.

4.2 Die Verbesserung des Trenneffektes bei Zusatz eines Metalls zu einem Gemisch Seltener Erden.

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trinatriumsalz) 1 %-ig.

Elutionsgeschwindigkeit: 3 ccm/min.

pH: Die Elutionslösung wurde auf pH 6 eingestellt.

Fraktionen: Das Volumen der Fraktionen betrug 750 ccm.

Entsprechend der in 4.1 bestimmten Elutionsreihenfolge versetzten wir Gemische Seltener Erden mit Beimetallen, deren Elutionsmaximum zwischen den Elutionsspitzen zweier Komponenten liegt. Die Zusammensetzung der Gemische bezüglich des vor, beziehungsweise nach den Metallen eluierter Anteils war in einzelnen Versuchen verschieden. Die Gemische enthielten in allen Fällen etwa 50 Mol-% Beimetall.

Wir führten die unter 4.2 angegebenen Trennungen in größerem Maßstabe durch. Die Säule I wurde stets bis zum Durchbruch der Seltenen Erden beladen. Die Beimetalle wurden jeweils abgetrennt und verworfen, da sich ihr Elutionsverlauf an Hand der Auswaagen von Seltenen Erden verfolgen läßt. Einem Maximum an Beimetall entspricht nämlich ein Minimum an Seltenen Erden.

Der Verlauf der Trennungen ist in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt. In der ersten Spalte der Tabellen ist die Nummer der Fraktionen, in Spalte 2 die Auswaage an Seltenerdenoxyd und in den übrigen Spalten die Zusammensetzung des Seltenerden-Gemisches in mg angegeben.

Tabelle 18.

Hilfsstoff: Zink.

Ausgangsgemisch:

Cp: 0,3 Mol-%, Tm: 6,0 Mol-%, Ho: 4,0 Mol-%,
Yb: 0,5 Mol-%, Er: 87,2 Mol-%, Dy: 2,0 Mol-%.

Fr.:	SE-Ox.	Cp	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Zn
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	
1-3	-	-	-	-	-	-	-	+
4	135	84	51	-	-	-	-	+
5	125	-	92	33	-	-	-	+
6	668	-	-	648	20	-	-	+
7	1739	-	-	857	882	-	-	+
8	2387	-	-	70	2317	-	-	+
9	3984	-	-	4	3980	-	-	-
10	5003	-	-	-	5003	-	-	-
11	5317	-	-	-	5312	5	-	-
12	5168	-	-	-	4870	290	8	-
13	3205	-	-	-	1925	749	531	-
14	303	-	-	-	174	59	70	-

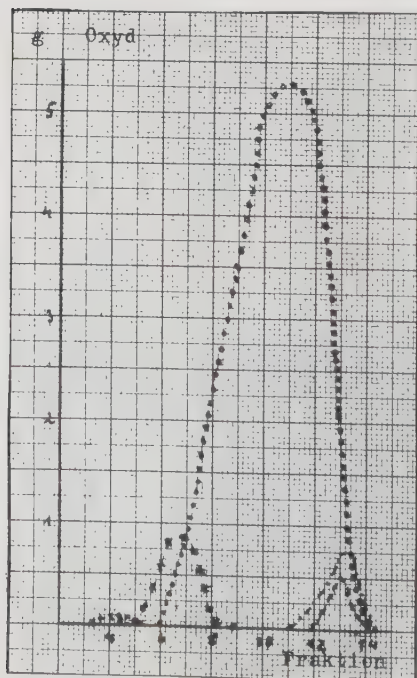


Abb. 19
Der Einfluß von Zink
auf die Trennung von
Ytterbium / Thulium.

T a b e l l e 19.

Hilfsmetall: Cadmium.

Ausgangsgemisch:

Y : 88,5 Mol-%, Gd : 0,1 Mol-%, Sm : 11,4 Mol-%.

Fr.: SE-Ox.	Y	Gd	Sm	Öd
Nr.: mg	mg	mg	mg	
1 183	152	31	-	+
2 199	183	16	-	+
3 203	187	16	-	+
4 207	191	16	-	+
5 284	266	18	-	+
6 324	305	17	-	+
7 476	461	15	-	+
8 625	615	10	-	+
9 841	811	11	19	+
10 1091	1048	12	31	+
11 1413	1320	11	82	+
12 1726	1614	7	105	+
13 2000	1851	6	143	+
14 2193	2000	3	190	+
15 2477	2220	-	257	-
16 2820	2477	-	343	-
17 3418	2680	-	738	-
18 3407	2127	-	1280	-
19 2956	870	-	2086	-

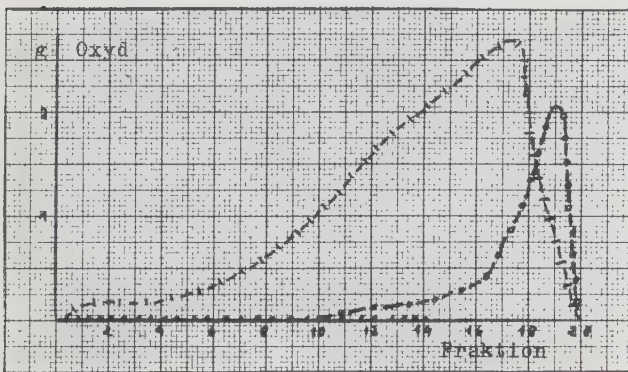


Abb. 20

Der Einfluß von Cadmium auf die Trennung von
Yttrium / Samarium.

T a b e l l e 20.

Hilfsmetall: Quecksilber.

Ausgangsgemisch:

Y: 48,0 Mol-%, Gd: 2,0 Mol-%, Sm: 19,0 Mol-%,

Nd: 31,0 Mol-%.

Fr.: SE-Ox.	Y	Gd	Sm	Nd	Hg
Nr.: mg	mg	mg	mg	mg	
1	379	319	44	16	-
2	2650	1428	771	451	-
3	2174	1562	109	503	-
4	2095	1536	3	556	-
5	2161	1556	3	602	-
6	2298	1599	-	699	-
7	2161	1200	-	961	-
8	2456	988	-	1468	-
9	2153	161	-	813	1179
10	1993	-	-	219	1774
11	2054	-	-	-	2054
12	2037	-	-	-	2037
13	1927	-	-	-	1927
14	868	-	-	-	868
15	120	-	-	-	120

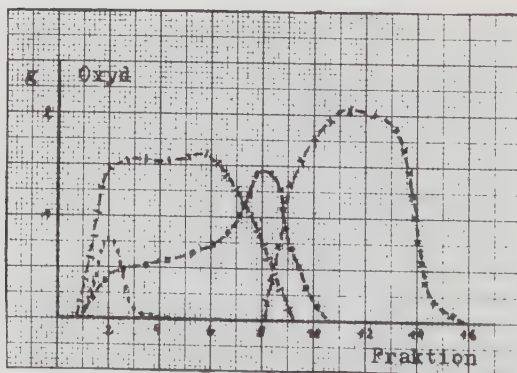


Abb. 21

Der Einfluß von Quecksilber auf die Trennung von
Samarium / Neodym.

T a b e l l e 21.

Hilfsmetall: Blei.

Ausgangsgemisch:

Yb : 5,0 Mol-%, Tm : 94,7 Mol-%, Er : 0,3 Mol-%.

Fr.:	SE-Ox.	Yb	Tm	Er	Pb
Nr.:	mg	mg	mg	mg	mg
2	345	304	41	-	+
3	528	272	256	-	+
4	917	259	658	-	+
5	1470	150	1320	-	+
6	1791	71	1720	-	+
7	1902	32	1870	-	+
8	1798	8	1790	-	+
9	1724	4	1720	-	+
10	2067	2	2065	-	+
11	2819	-	2816	3	+
12	4494	-	4481	13	+
13	2696	-	2633	63	+
14	346	-	221	125	+

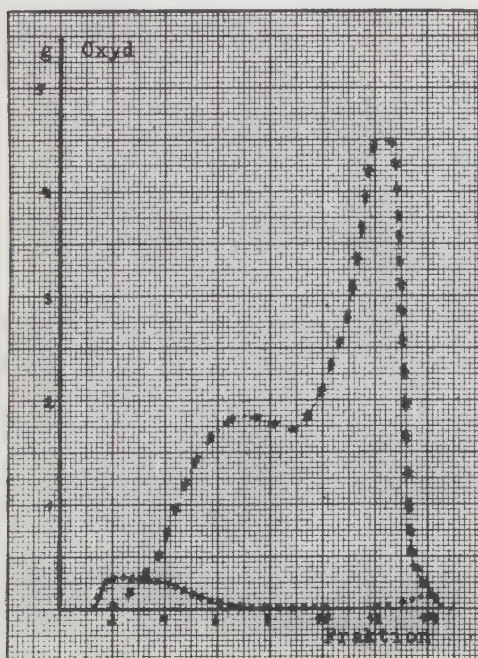


Abb. 22

Der Einfluß von Blei
auf die Trennung
von Thulium / Erbium.

T a b e l l e 22.

Hilfsmetall: Blei.

Ausgangsgemisch:

Cp, Yb, Tm : 0,1 Mol-%, Er : 24,0 Mol-%, Ho : 56,9 Mol-%, Dy : 19,0 Mol-%.

Fr.: SE-Ox.	Cp	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Pb
Nr.: mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	
1 192	9	182	1	-	-	-	+
2 -	-	-	-	-	-	-	+
3 -	-	-	-	-	-	-	+
4 90	-	-	-	90	-	-	+
5 200	-	-	-	199	1	-	+
6 340	-	-	-	338	2	-	+
7 720	-	-	-	699	21	-	+
8 2001	-	-	-	1753	248	-	+
9 3000	-	-	-	1600	1400	-	-
10 3934	-	-	-	1145	2763	26	-
11 4254	-	-	-	622	3072	560	-
12 4303	-	-	-	262	3020	1021	-
13 4192	-	-	-	21	2890	1281	-
14 3760	-	-	-	-	1982	1778	-
15 866	-	-	-	-	246	620	-
16 223	-	-	-	-	17	206	-

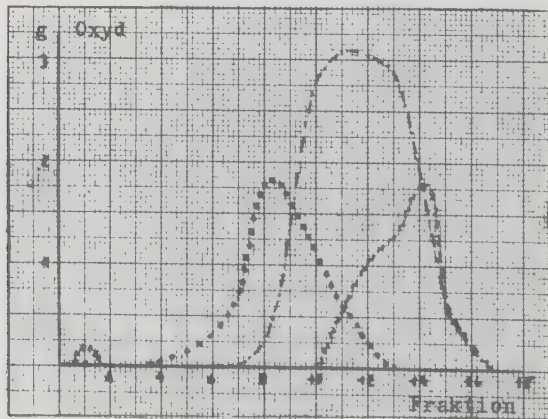


Abb. 23

Der Einfluß von Blei auf die Trennung von Thulium / Erbium.

T a b e l l e 23.

Hilfsmetall: Chrom.

Ausgangsgemisch:

Gd : 2,0 Mol-%, Y : 87,0 Mol-%, Sm : 11,0 Mol-%.

Fr.:	SE-Ox.	Gd	Y	Sm	Cr
Nr.:	mg	mg	mg	mg	
1	1274	174	1100	-	+
2	1686	76	1610	-	+
3	1914	31	1853	30	+
4	2158	30	1970	158	+
5	2880	4	2000	876	+
6	300	-	-	300	+
7	280	-	-	280	+

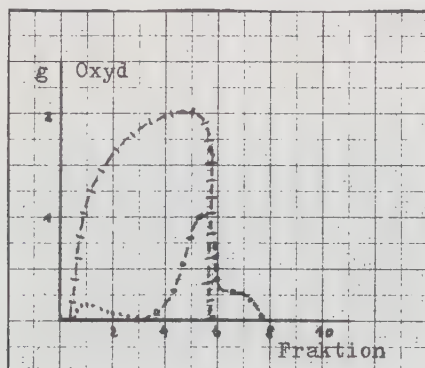


Abb. 24

Der Einfluß von Chrom auf die Trennung
von Yttrium / Gadolinium.

T a b e l l e 24.

Hilfsmetall: Mangan.

Ausgangsgemisch:

Ce : 56,5 Mol-%, La : 43,5 Mol-%.

Fr.:	SE-Ox.	Ce	La	Mn
Nr.:	mg	mg	mg	
1	1133	1133	-	+
2	2504	2504	-	+
3	2286	1964	322	+
4	1624	94	1530	+
5	727	-	727	+
6	669	-	669	+
7	885	-	885	+
8	1041	-	1041	+
9	1095	-	1095	-
10	1061	-	1061	-
11	338	-	338	-

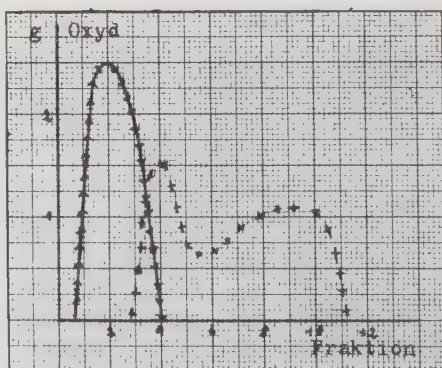


Abb. 25

Der Einfluß von Mangan auf die Trennung
von Cer / Lanthan.

T a b e l l e 25.

Hilfsmetall: Eisen (2)

Ausgangsgemisch:

Ce : 97,0 Mol-%, Pr : 2,5 Mol-%, Nd : 0,5 Mol-%.

Fr.:	SE-Ox.	Nd	Pr	Ce	Fe
Nr.:	mg	mg	mg	mg	
1	260	90	170	-	+
2	1860	35	1355	470	+
3	513	-	-	513	+
4	660	-	-	660	+
5	929	-	-	929	+
6	1360	-	-	1360	+
7	1585	-	-	1585	+
8	1660	-	-	1660	+
9	1440	-	-	1440	-
10	660	-	-	660	-
11	262	-	-	262	-
12	238	-	-	238	-
13	207	-	-	207	-

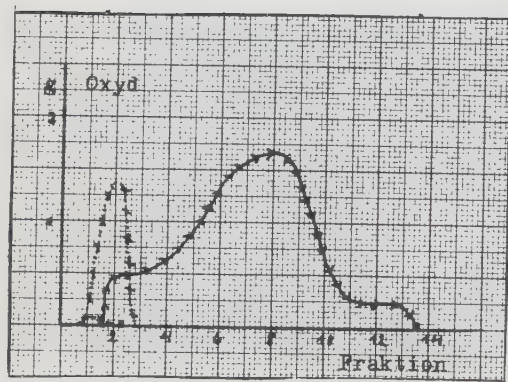


Abb. 26

Der Einfluß von Eisen (2) auf die Trennung von
Praseodym / Cer.

T a b e l l e 26.

Hilfsmetall: Kobalt.

Ausgangsgemisch:

Er : 17,5 Mol-%, Ho : 60,0 Mol-%, Dy : 22,5 Mol-%

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Er mg	Ho mg	Dy mg	Co
1	300	298	2	-	+
2	1392	1198	194	-	+
3	528	384	144	-	+
4	571	372	199	-	+
5	766	422	344	-	+
6	915	390	516	9	+
7	1123	337	776	10	+
8	1497	264	1190	43	+
9	2268	189	1912	167	+
10	2710	68	2255	387	+
11	3270	3	2492	775	-
12	3443	-	2140	1303	-
13	2973	-	1128	1845	-
14	364	-	52	312	-

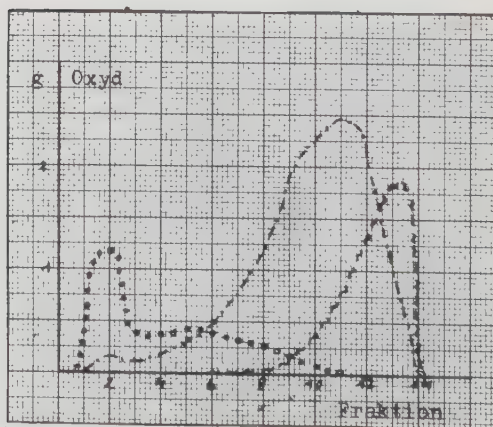


Abb. 27

Der Einfluß von Kobalt auf die Trennung von
Erbium / Holmium.

4.3 Der Einfluß von mit verschiedenen Metallen beladenen Entwicklersäulen auf den Trenneffekt.

Ausgangsmaterial:

Cp : 2,5 Mol-%, Yb : 18,49 Mol-%, Y : 30,0 Mol-%,
Gd : 0,01 Mol-%, Ce : 49,0 Mol-%.

Elutionslösung: Nitritotriessigsäure (Trinatriumsalz) 1 %-ig.

Elutionsgeschwindigkeit: 1 ccm/min.

pH: Die Elutionslösung wurde auf pH 6 eingestellt.

Fraktionen: Fraktionen von 50 ccm wurden entnommen.

Vor den Versuchen wurde jeweils die Durchbruchskapazität der Säule I bestimmt. Dann beluden wir diese Säule nur zur Hälfte, um etwaige Anreicherungen bei Überschußbeladung zu vermeiden. Wir wählten dazu ein Gemisch aus Yttererden und Ceriterden, um die besten Bedingungen für die Trennung von Gadolinit zu erhalten.

Während wir alle anfallenden seltenerden-haltigen Fraktionen quantitativ bestimmten, beschränkten wir uns bei der Analyse der Metalle der Entwicklersäulen auf den mit den Seltenen Erden eluierten Anteil.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen angegeben. Diese enthalten in der ersten Spalte die Nummern der Fraktionen, in der zweiten die Auswaage an Seltenerden-oxyd, in der dritten Spalte das Gewicht der in den Fraktionen enthaltenen zurückhaltenden Metalle als Oxyd und in den restlichen Spalten die Zusammensetzung der Fraktionen in Mol-Prozenten.

Tabelle 27.
Zurückhaltendes Ion: Kupfer.

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Gp %	Yb %	Y %	Gd %	Ce %
22	-	310,2	-	-	-	-	-
23	-	294,0	-	-	-	-	-
24	81,1	77,6	31,0	69,0	-	-	-
25	258,7	3,6	15,0	85,0	-	-	-
26	296,8	-	6,5	91,5	2,0	-	-
27	255,5	-	3,0	66,0	30,6	0,4	-
28	222,6	-	1,4	42,0	56,0	0,6	-
29	196,4	-	-	4,5	94,0	1,5	-
30	173,0	-	-	1,0	98,5	0,5	-
31	181,8	-	-	-	87,0	-	13,0
32	172,5	-	-	-	81,4	-	28,6
33	146,5	-	-	-	4,0	-	96,0
34	152,1	-	-	-	1,0	-	99,0
35	156,0	-	-	-	-	-	100
36	156,7	-	-	-	-	-	100
37	156,3	-	-	-	-	-	100
38	156,4	-	-	-	-	-	100
39	57,9	-	-	-	-	-	100
40	16,8	-	-	-	-	-	100

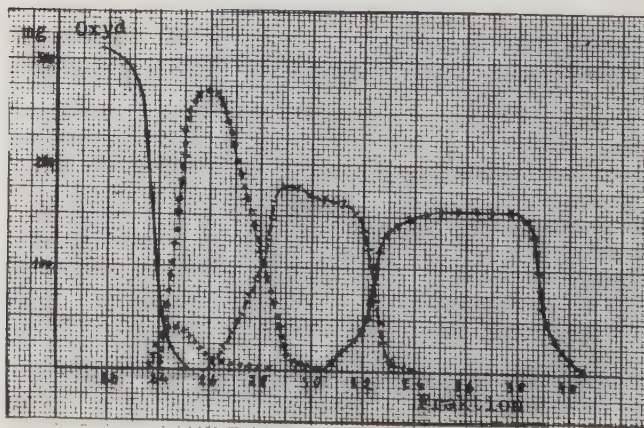


Abb. 28
Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im
Cu-Stadium.

T a b e l l e 28.
Zurückhaltendes Ion: Magnesium.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
6	51,3	225,0	29,5	70,5	-	-	-
7	163,4	210,5	20,0	80,0	-	-	-
8	165,0	198,2	13,0	86,0	1,0	-	-
9	200,1	178,5	3,0	62,9	34,0	0,1	-
10	127,1	-	1,0	46,5	51,5	1,0	-
11	97,8	151,1	0,5	27,5	71,0	1,0	-
12	97,5	-	0,1	12,5	86,9	0,5	-
13	112,8	160,0	-	9,5	90,0	0,5	-
14	96,7	-	-	5,0	94,5	0,5	-
15	88,0	167,1	-	-	99,9	0,1	-
16	96,8	-	-	-	56,0	-	44,0
17	78,6	171,5	-	-	19,0	-	81,0
18	70,1	-	-	-	7,5	-	92,5
19	72,0	121,1	-	-	2,0	-	98,0
20	70,1	-	-	-	-	-	100
21	70,3	93,1	-	-	-	-	100
22	69,7	-	-	-	-	-	100
23	69,9	83,2	-	-	-	-	100
24	70,4	-	-	-	-	-	100
25	66,4	72,1	-	-	-	-	100
26	53,1	-	-	-	-	-	100
27	39,1	66,1	-	-	-	-	100
28	25,8	-	-	-	-	-	100
29	10,2	70,0	-	-	-	-	100
31	-	106,1	-	-	-	-	-

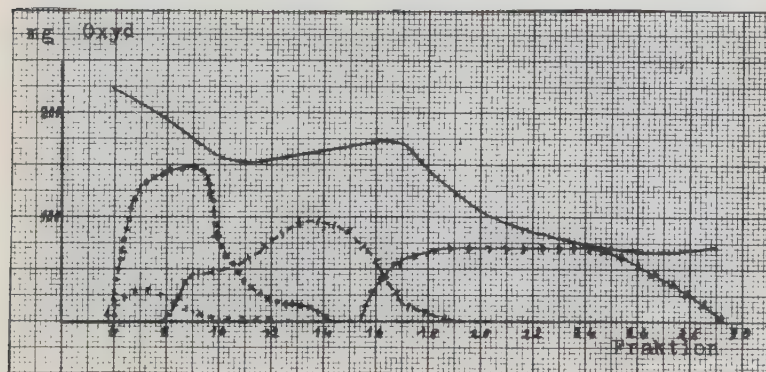


Abb. 29

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Mg-Stadium.

T a b e l l e 29.

Zurückhaltendes Ion: Calcium.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
7	57,3	240,2	21,0	79,0	-	-	-
8	163,9		19,0	81,0	-	-	-
9	187,5	315,1	14,0	86,0	-	-	-
10	197,3		9,5	90,0	0,5	-	-
11	161,7		6,0	77,0	17,0	-	-
12	114,4	355,3	2,0	53,0	44,5	0,5	-
13	99,5		2,0	26,5	71,0	0,5	-
14	93,0	234,5	1,0	18,0	80,5	0,5	-
15	94,5		0,3	6,0	93,2	0,5	-
16	93,5	192,7	0,1	1,0	98,4	0,5	-
17	105,5		-	-	99,9	0,1	-
18	94,9	147,4	-	-	99,9	0,1	-
19	73,7		-	-	91,0	-	9,0
20	81,1	120,4	-	-	19,0	-	81,0
21	88,7		-	-	5,0	-	95,0
22	93,5	112,3	-	-	1,0	-	99,0
23	95,0		-	-	1,0	-	99,0
24	95,2	90,5	-	-	0,5	-	99,5
25	85,4		-	-	0,3	-	99,7
26	83,1	76,0	-	-	0,1	-	99,9
27	84,4		-	-	-	-	100
28	84,1	69,1	-	-	-	-	100
29	62,6		-	-	-	-	100
30	34,6	25,5	-	-	-	-	100

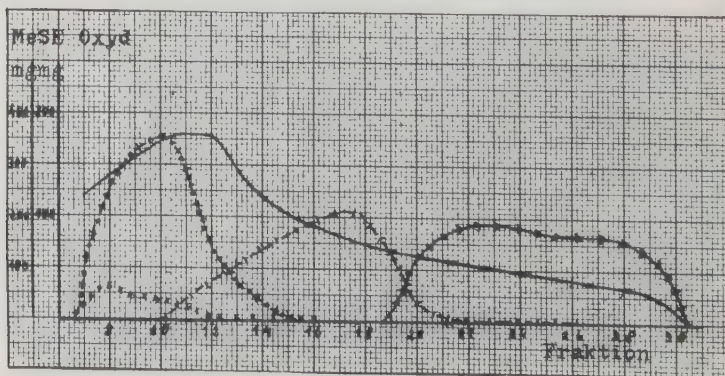


Abb. 30

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Ca-Stadium.

T a b e l l e 30.
Zurückhaltendes Ion: Zink.

Fr.: SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.: mg	mg	%	%	%	%	%
17	-	408,6	-	-	-	-
18	-	361,2	-	-	-	-
19	-	327,2	-	-	-	-
21	115,8	179,5	20,0	80,0	-	-
22	270,3	208,0	14,0	86,0	-	-
23	184,5	211,5	9,5	90,5	-	-
24	137,0	192,3	6,0	94,0	-	-
25	106,7	191,1	3,0	97,0	-	-
26	98,2	187,0	2,0	94,0	4,0	-
27	179,1	73,3	1,0	38,0	60,5	-
28	181,7	5,7	-	8,0	91,5	-
29	227,0	-	-	4,0	95,0	-
30	231,4	-	-	0,5	99,0	-
31	180,9	-	-	-	52,0	48,0
32	209,2	-	-	-	11,0	89,0
33	201,3	-	-	-	3,5	96,5
34	192,1	-	-	-	0,5	99,5
35	173,3	-	-	-	-	100
36	136,2	-	-	-	-	100
37	96,7	-	-	-	-	100
38	16,3	-	-	-	-	100

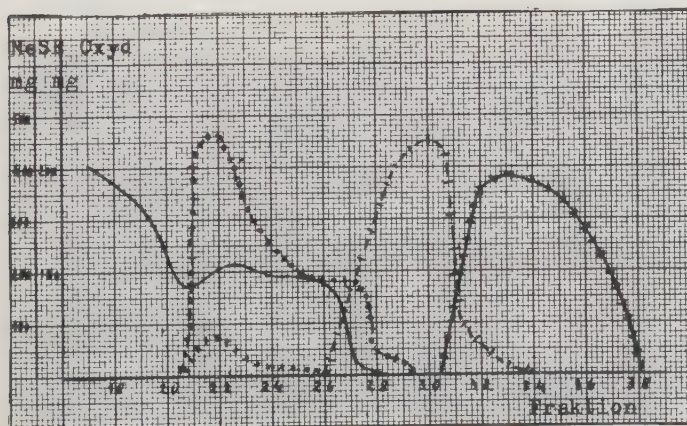


Abb. 31

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Zn-Stadium.

Tabelle 31.
Zurückhaltendes Ion: Cadmium.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Gp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
11	12,7	1020,4	35,5	64,5	-	-	-
12	20,5	1016,4	32,0	68,0	-	-	-
13	30,4		29,5	70,5	-	-	-
14	52,9	1023,2	24,0	76,0	-	-	-
15	71,9		19,0	81,0	-	-	-
16	109,9	1011,1	15,5	84,5	-	-	-
17	176,7		11,5	88,5	-	-	-
18	214,2	588,1	8,0	91,5	0,5	-	-
19	132,7		5,0	95,0	13,9	0,1	-
20	123,2	189,9	1,5	98,5	53,0	0,5	-
21	145,1		-	12,0	87,5	0,5	-
22	155,4	20,3	-	3,0	96,5	0,5	-
23	164,8		-	0,5	99,4	0,1	-
24	151,5	8,0	-	-	90,5	-	9,5
25	167,1	-	-	-	30,5	-	69,5
26	161,9	-	-	-	6,0	-	94,0
27	169,1	-	-	-	0,1	-	99,9
28	157,0	-	-	-	-	-	100
29	151,0	-	-	-	-	-	100
30	132,1	-	-	-	-	-	100
31	74,0	-	-	-	-	-	100
32	7,0	-	-	-	-	-	100

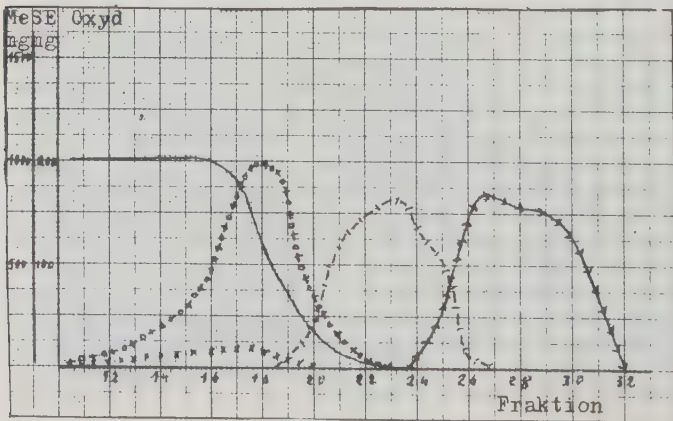


Abb. 32

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Cd-Stadium.

T a b e l l e 32.

Zurückhaltendes Ion: Aluminium.

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Cp %	Yb %	Y %	Gd %	Ce %
20	-	94,4	-	-	-	-	-
21	16,8	94,6	35,0	65,0	-	-	-
22	34,7	94,5	22,5	77,5	-	-	-
23	78,6	93,5	20,0	80,0	-	-	-
24	79,1	90,1	16,0	84,0	-	-	-
25	90,2	68,9	10,0	90,0	-	-	-
26	151,7	54,4	5,0	95,0	-	-	-
27	179,9	42,3	2,5	85,5	12,0	-	-
28	162,2	30,3	1,0	50,0	48,0	1,0	-
29	149,8	24,5	0,5	45,5	52,5	1,5	-
30	154,2	20,3	0,1	11,0	88,0	0,9	-
31	166,6	15,6	-	0,6	98,5	0,9	-
32	239,6	2,3	-	-	96,0	-	4,0
33	193,7	-	-	-	64,5	-	35,5
34	150,8	-	-	-	6,0	-	94,0
35	180,0	-	-	-	3,0	-	97,0
36	187,2	-	-	-	1,0	-	99,0
37	172,1	-	-	-	0,5	-	99,5
38	124,5	-	-	-	-	-	100
39	66,5	-	-	-	-	-	100
40	29,9	-	-	-	-	-	100
41	19,9	-	-	-	-	-	100
42	13,9	-	-	-	-	-	100

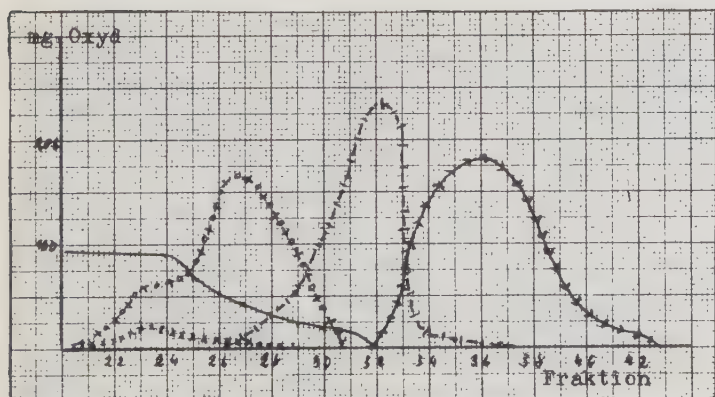


Abb. 33

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Al-Stadium.

Tabelle 33.

Zurückhaltendes Ion: Chrom.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
4	11,3	612,5	38,5	61,5	-	-	-
5	91,2		32,0	68,0	-	-	-
6	134,7	541,1	21,0	79,0	-	-	-
7	167,3	245,2	16,0	84,0	-	-	-
8	170,0		14,0	86,0	-	-	-
9	187,5	106,1	8,0	78,0	14,0	-	-
10	172,8	92,0	4,0	58,4	37,5	0,1	-
11	169,3		1,5	43,0	55,3	0,2	-
12	161,1	88,0	1,0	25,0	73,5	0,5	-
13	157,5		0,2	13,0	86,3	0,5	-
14	171,8	80,1	-	3,5	87,0	0,5	9,0
15	152,0		-	1,0	58,0	-	41,0
16	129,0	72,0	-	0,5	28,0	-	71,5
17	158,5		-	-	13,5	-	86,5
18	171,8		-	-	1,0	-	99,0
19	201,1	63,4	-	-	0,5	-	99,5
20	170,7		-	-	-	-	100
21	52,3	52,4	-	-	-	-	100
22	25,4		-	-	-	-	100
23	-	55,5	-	-	-	-	-

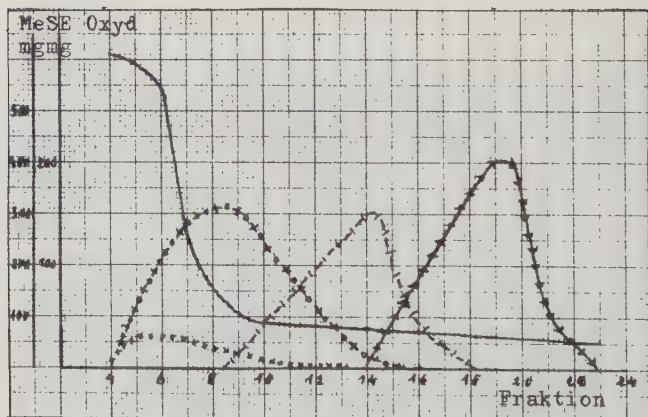


Abb. 34

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Cr-Stadium.

Tabelle 34.

Zurückhaltendes Ion: Mangan.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
6	80,4	563,0	24,0	76,0	-	-	-
7	113,0	566,1	19,5	80,5	-	-	-
8	134,4	561,2	15,0	85,0	-	-	-
9	154,0	554,3	9,5	90,5	-	-	-
10	142,0	555,6	9,5	89,0	1,5	-	-
11	141,9	555,4	3,0	60,0	36,8	0,2	-
12	112,6	490,0	1,5	43,5	54,3	0,7	-
13	111,6	376,8	0,8	16,0	82,2	1,0	-
14	121,0	183,2	-	5,0	94,0	1,0	-
15	112,0	231,1	-	2,0	97,0	1,0	-
16	99,0	181,0	-	-	99,5	0,5	-
17	93,4	181,3	-	-	99,9	0,1	-
18	64,3	174,8	-	-	90,5	-	9,5
19	51,9	179,0	-	-	36,5	-	63,5
20	71,1	179,1	-	-	20,5	-	79,5
21	74,9	158,1	-	-	3,0	-	97,0
22	78,9	146,1	-	-	0,7	-	99,3
23	82,8	140,0	-	-	-	-	100
24	87,8	134,1	-	-	-	-	100
25	94,4	125,5	-	-	-	-	100
26	97,0	116,8	-	-	-	-	100
27	94,7	110,1	-	-	-	-	100
28	91,0	115,4	-	-	-	-	100
29	50,1	133,0	-	-	-	-	100
30	18,3	142,9	-	-	-	-	100

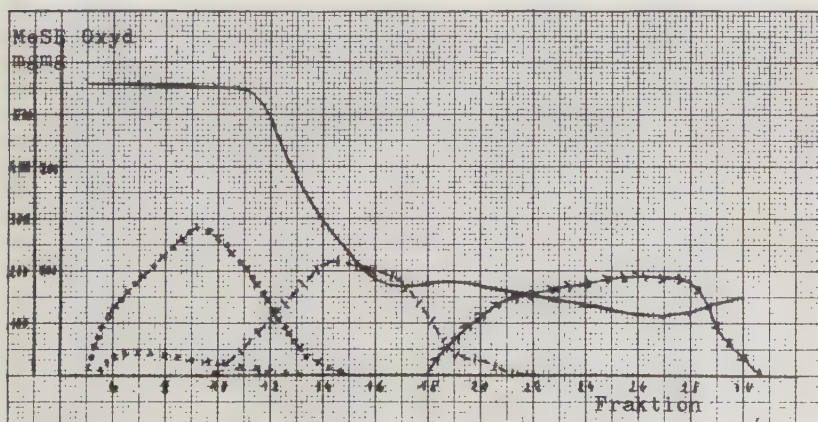


Abb. 35

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Mn-Stadium.

T a b e l l e 35.

Zurückhaltendes Ion: Eisen (2).

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
6	76,3	1135,0	14,0	86,0	-	-	-
7	111,4	1052,1	25,5	74,5	-	-	-
8	118,7	974,8	22,0	78,0	-	-	-
9	118,2	888,2	17,0	83,0	-	-	-
10	172,1	792,1	9,5	90,5	-	-	-
11	156,4	626,0	7,0	92,0	1,0	-	-
12	87,2	420,1	4,0	64,8	31,0	0,2	-
13	76,1	267,1	2,4	46,6	50,3	0,7	-
14	68,9	223,7	0,7	38,0	60,7	0,6	-
15	76,2	218,9	0,3	17,0	82,0	0,7	-
16	73,0	187,5	-	5,3	94,0	0,7	-
17	78,0	177,9	-	2,0	97,3	0,7	-
18	92,5	159,4	-	1,0	98,3	0,7	-
19	100,2	151,1	-	-	100	-	-
20	120,0	152,4	-	-	100	-	-
21	100,0	173,9	-	-	100	-	-
22	18,1	196,6	-	-	100	-	-
23	10,2	212,4	-	-	100	-	-
24	9,0	199,9	-	-	100	-	-
25	15,3	192,1	-	-	21,5	-	78,5
26	25,4	186,5	-	-	1,0	-	99,0
27	42,6	165,2	-	-	-	-	100
28	58,8	154,6	-	-	-	-	100
29	84,2	129,0	-	-	-	-	100
30	107,3	87,7	-	-	-	-	100
31	135,7	48,0	-	-	-	-	100
32	150,2	4,8	-	-	-	-	100
33	153,9	-	-	-	-	-	100
34	93,7	-	-	-	-	-	100
35	55,5	-	-	-	-	-	100
36	25,0	-	-	-	-	-	100

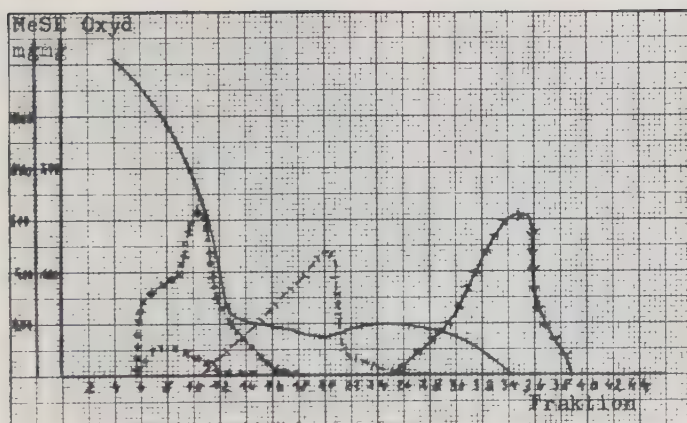


Abb. 36

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Fe (2)-
Stadium.

Tabelle 36.

Zurückhaltendes Ion: Eisen (3).

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
26	62,6	157,8	24,5	75,5	-	-	-
27	106,6	131,2	19,0	81,0	-	-	-
28	145,3	120,1	14,5	85,5	-	-	-
29	156,5	92,7	12,0	88,0	-	-	-
30	138,4	75,2	10,0	89,8	0,2	-	-
31	142,1	60,7	7,5	78,0	14,5	-	-
32	123,4	46,0	3,5	50,0	46,3	0,2	-
33	162,1	39,1	1,0	25,0	73,3	0,7	-
34	185,3	36,6	0,3	19,5	79,5	0,7	-
35	229,9	25,1	-	2,0	97,3	0,7	-
36	142,7	21,5	-	0,1	48,0	-	51,9
37	167,1	17,9	-	-	21,0	-	79,0
38	176,1	15,0	-	-	13,0	-	87,0
39	192,7	10,0	-	-	10,0	-	90,0
40	185,5	8,0	-	-	3,5	-	96,5
41	140,6	8,0	-	-	3,0	-	97,0
42	60,4	7,9	-	-	0,3	-	99,7
43	34,1	6,0	-	-	-	-	100
44	15,6	1,0	-	-	-	-	100

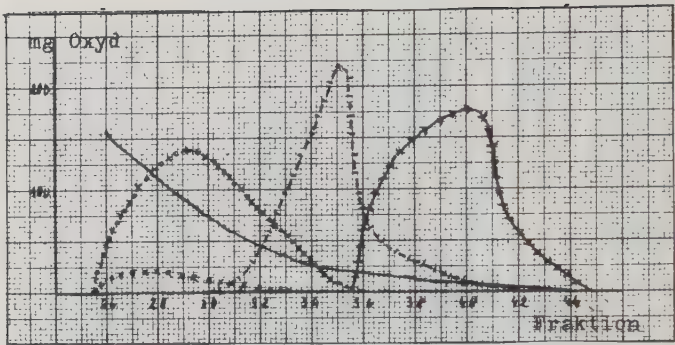


Abb. 37

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Fe (3)-Stadium.

Tabelle 37.

Zurückhaltendes Ion: Kobalt.

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Cp %	Yb %	Y %	Gd %	Ce %
14	46,0	632,2	19,0	81,0	-	-	-
15	106,0	616,0	19,0	81,0	-	-	-
16	143,0	472,7	20,0	80,0	-	-	-
17	147,0	356,0	13,0	87,0	-	-	-
18	142,9	265,5	8,0	92,0	-	-	-
19	123,6	262,1	6,0	94,0	-	-	-
20	76,8	263,9	4,0	93,0	3,0	-	-
21	41,1	270,8	3,0	94,0	3,0	-	-
22	13,6	250,6	-	95,0	5,0	-	-
23	-	248,2	-	-	-	-	-
24	16,5	238,0	-	6,0	94,0	-	-
25	32,6	191,1	-	6,0	93,0	1,0	-
26	102,3	110,5	-	-	99,0	1,0	-
27	153,3	29,0	-	-	99,0	1,0	-
28	152,1	15,7	-	-	99,0	1,0	-
29	131,8	1,5	-	-	95,0	0,5	4,5
30	181,8	-	-	-	45,5	-	54,5
31	146,8	-	-	-	9,0	-	91,0
32	214,2	-	-	-	4,0	-	96,0
33	194,2	-	-	-	0,3	-	99,7
34	114,2	-	-	-	-	-	100
35	43,3	-	-	-	-	-	100
36	21,2	-	-	-	-	-	100
37	14,3	-	-	-	-	-	100

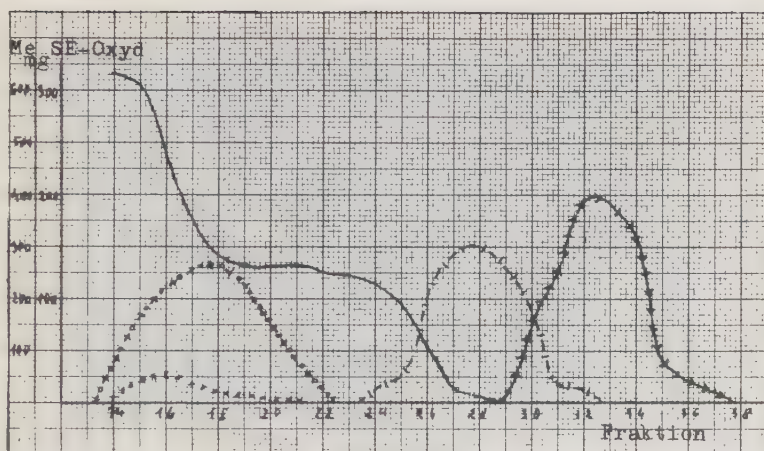


Abb. 38

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Co-Stadium.

Tabelle 38.

Zurückhaltendes Ion: Nickel.

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Cp %	Yb %	Y %	Gd %	Ce %
25	-	214,8	-	-	-	-	-
26	25,9	193,5	40,0	60,0	-	-	-
27	70,9	154,0	27,5	72,5	-	-	-
28	110,8	137,5	19,0	81,0	-	-	-
29	149,3	92,0	13,0	87,0	-	-	-
30	175,3	67,5	7,5	92,0	0,5	-	-
31	199,9	50,5	3,8	87,1	8,6	0,5	-
32	150,2	21,4	1,2	48,0	50,0	0,8	-
33	131,6	1,5	-	30,5	69,0	0,5	-
34	140,5	1,0	-	7,5	92,0	0,5	-
35	190,5	-	-	3,5	96,0	0,5	-
36	174,4	-	-	0,5	99,5	-	-
37	135,2	-	-	-	55,0	-	45,0
38	152,0	-	-	-	11,0	-	89,0
39	162,8	-	-	-	2,0	-	98,0
40	165,2	-	-	-	0,5	-	99,5
41	160,0	-	-	-	-	-	100
42	159,3	-	-	-	-	-	100
43	36,2	-	-	-	-	-	100
44	16,7	-	-	-	-	-	100

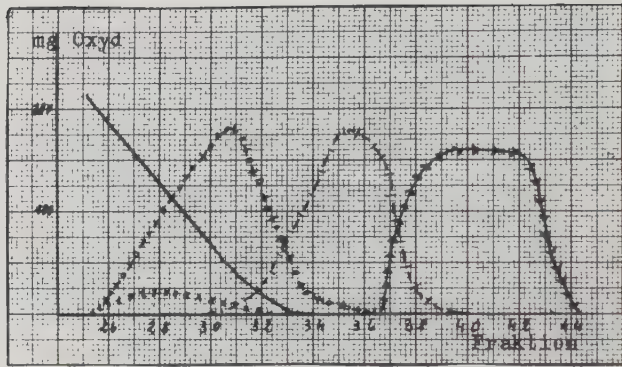


Abb. 39

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Ni-Stadium.

Tabelle 39.

Zurückhaltendes Ion: Wasserstoff.

Fr.:	SE-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	%	%	%	%	%
17	310,9	14,5	85,5	-	-	-
18	245,1	6,5	91,0	1,5	1,0	-
19	144,0	0,8	37,2	61,5	0,5	-
20	138,1	0,1	13,0	76,0	0,9	-
21	168,5	-	4,0	95,5	0,5	-
22	173,7	-	0,5	90,0	0,5	9,0
23	132,9	-	-	39,0	-	61,0
24	198,3	-	-	4,0	-	96,0
25	204,9	-	-	2,0	-	98,0
26	123,0	-	-	-	-	100
27	74,5	-	-	-	-	100
28	36,3	-	-	-	-	100
29	22,8	-	-	-	-	100
30	13,7	-	-	-	-	100

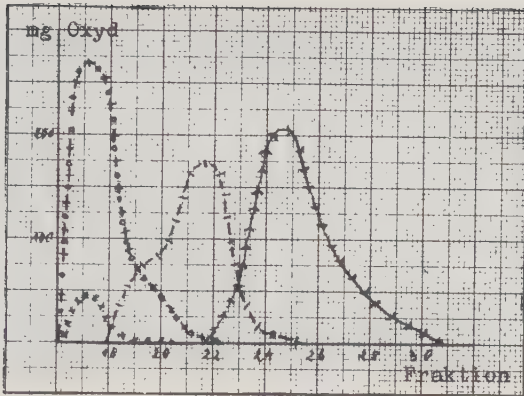


Abb. 40

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im H-Stadium.

T a b e l l e 40.

Zurückhaltendes Ion: Ammonium.

Fr.:	SE-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	%	%	%	%	%
6	57,1	27,0	73,0	-	-	-
7	225,0	20,0	80,0	-	-	-
8	224,6	8,0	92,0	-	-	-
9	132,2	2,5	57,0	40,0	0,5	-
10	123,9	0,7	43,0	55,6	0,7	-
11	116,4	0,2	21,0	78,0	0,8	-
12	104,8	0,1	4,0	95,0	0,9	-
13	108,3	-	2,0	97,0	1,0	-
14	110,7	-	0,5	99,0	0,5	-
15	92,0	-	-	99,8	0,2	-
16	88,1	-	-	20,5	-	79,5
17	100,6	-	-	2,0	-	98,0
18	109,7	-	-	-	-	100
19	106,5	-	-	-	-	100
20	103,1	-	-	-	-	100
21	93,0	-	-	-	-	100
22	77,0	-	-	-	-	100
23	65,3	-	-	-	-	100
24	24,9	-	-	-	-	100
25	9,9	-	-	-	-	100

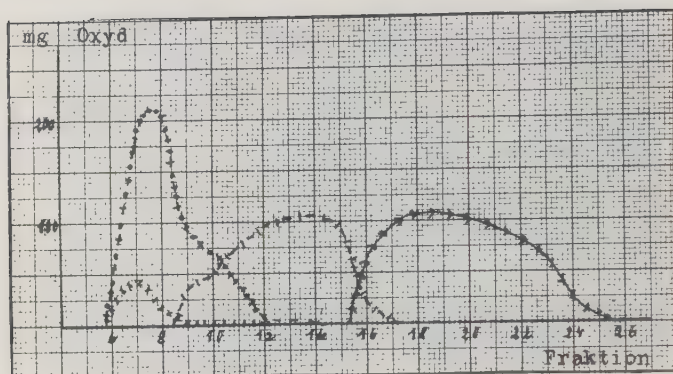


Abb. 41

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im NH_4 Stadium.

Tabelle 41.

Zurückhaltendes Ion: Natrium.

Fr.:	SE-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	%	%	%	%	%
3	65,2	19,0	81,0	-	-	-
4	146,0	18,5	81,5	-	-	-
5	218,4	13,0	87,0	-	-	-
6	174,4	7,5	92,2	0,3	-	-
7	154,6	4,5	81,5	14,0	-	-
8	145,7	1,5	50,8	47,0	0,7	-
9	139,2	0,5	38,0	61,0	0,5	-
10	150,9	0,2	22,0	76,0	1,8	-
11	153,0	0,1	9,9	89,0	1,0	-
12	188,6	-	6,0	93,5	0,5	-
13	182,2	-	1,0	98,5	0,5	-
14	147,6	-	-	48,0	0,5	51,5
15	192,0	-	-	3,0	-	97,0
16	90,4	-	-	1,0	-	99,0
17	96,1	-	-	0,5	-	99,5
18	103,9	-	-	0,1	-	99,9
19	105,4	-	-	-	-	100
20	108,2	-	-	-	-	100
21	116,6	-	-	-	-	100
22	100,0	-	-	-	-	100
23	82,3	-	-	-	-	100
24	52,3	-	-	-	-	100
25	12,2	-	-	-	-	100

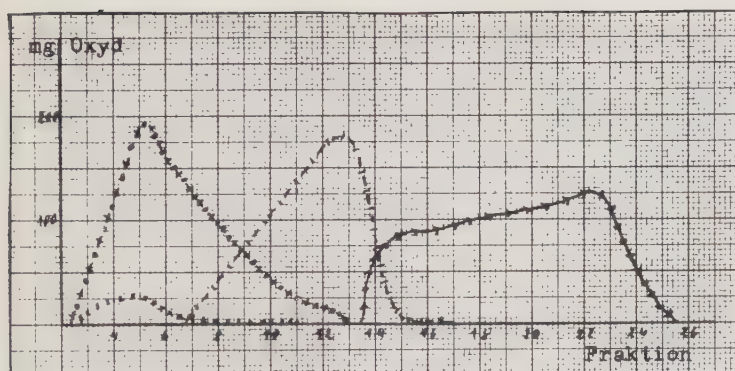


Abb. 42

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Na-Stadium.

T a b e l l e 42.

Zurückhaltendes Ion: Blei.

Fr.:	SE-Ox.	Me-Ox.	Cp	Yb	Y	Gd	Ce
Nr.:	mg	mg	%	%	%	%	%
17	15,5	421,1	25,0	75,0	-	-	-
18	24,3						
19	39,0	440,2	21,0	79,0	-	-	-
20	41,6						
21	41,0	451,1	19,5	80,5	-	-	-
22	40,4						
23	40,4	469,0	16,0	84,0	-	-	-
24	39,8						
25	39,2	476,1	15,5	84,0	0,5	-	-
26	39,2						
27	38,8	494,0	13,5	85,0	1,5	-	-
28	40,1						
29	41,2	513,1	13,0	85,0	2,0	-	-
30	42,7						
31	42,9	540,9	8,5	77,0	14,5	-	-
32	37,8						
33	35,6	565,0	8,0	72,0	20,0	-	-
34	32,8						
35	33,8	587,0	6,0	66,0	28,0	-	-
36	32,8						

Fortsetzung der Tabelle 42:

Fr.: Nr.:	SE-Ox. mg	Me-Ox. mg	Cp %	Yb %	Y %	Gd %	Ce %
37	32,7	604,8	4,0	56,0	40,0	-	-
38	36,4						
39	37,7	622,1	4,0	55,0	40,9	0,1	-
40	36,4						
41	35,8	634,0	2,5	46,4	51,0	0,1	-
42	35,8						
43	35,5	631,9	2,0	44,5	52,5	1,0	-
44	34,3						
45	31,7	621,1	1,5	41,5	56,0	1,0	-
46	37,3						
47	38,4	607,7	1,5	41,0	57,0	0,5	-
48	39,1						
49	40,5	589,8	1,0	40,0	58,5	0,5	-
50	41,7						
51	43,5	570,1	0,5	37,0	58,5	0,5	3,5
52	44,2						
53	45,3	548,2	-	24,0	70,0	0,5	5,5
54	46,4						
55	48,3	535,5	-	7,0	65,0	0,5	27,5
56	60,5						
57	79,6	514,1	-	-	38,0	-	62,0
58	108,1						
59	149,1	481,9	-	-	26,0	-	74,0
60	164,0						
61	151,3	280,0	-	-	14,0	-	86,0
62	108,9						
63	57,8	117,2	-	-	9,0	-	91,0
64	39,9						
65	27,5	100,5	-	-	3,0	-	97,0

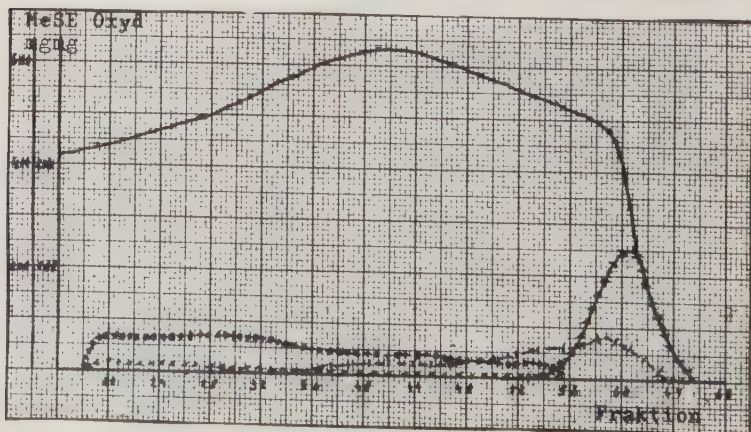


Abb. 43

Der Verlauf der Trennung für Entwicklersäulen im Pb-Stadium.

5. Diskussion der Trennergebnisse.

5.1 Die Elutionsreihenfolge eines Gemisches aus Seltenen

Erden und Zusatzmetall bei Verwendung von Lewatit S 100

als Ionenaustauscher und Nitrilotriessigsäure als

Komplexbildner.

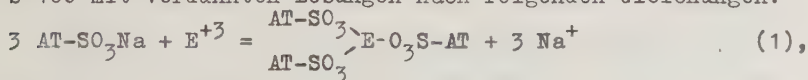
5.1.1 Die Bedeutung der Versuche.

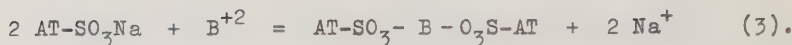
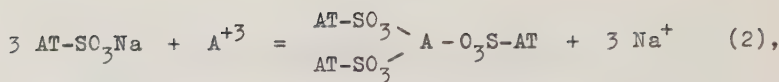
Da die Seltenen Erden in der Natur stets vergesellschaftet mit anderen Metallen vorkommen, ist die Elutionsreihenfolge entsprechender Elemente bei einer Reindarstellung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode von großer Wichtigkeit. Viele der in Frage kommenden Metalle werden nämlich bei der Ausfällung der Seltenen Erden mit Oxalsäure mehr oder weniger stark mitgerissen. Aus diesem Grunde erhält man häufig verunreinigte Oxyde der Seltenen Erden. Bei Kenntnis der Elutionsreihenfolge kann man die weitere Reinigung auf wenige Fraktionen beschränken.

So enthält der bei unseren Trennungen verwendete Gadolinit nach dem Aufschluß eine beträchtliche Menge Eisen. Wie wir in unseren Versuchen feststellten, erfolgt die Elution des Fe^{+3} -Ions gemeinsam mit der des Kupfers unserer Entwickler-säulen vor den Seltenen Erden. Fe^{+3} stört also die Trennung nicht. Fe^{+2} dagegen bricht im Laufe der Praseodym-Elution durch und erstreckt sich bis zum Cer.

5.1.2 Austauschgleichgewichte.

Bei unseren Trennungen stellt sich eine Reihe von Austauschgleichgewichten ein. Nach W.Noddack und G.Oertel⁵⁷⁾ verläuft die Austauschreaktion bei der Beladung von Lewatit S 100 mit verdünnten Lösungen nach folgenden Gleichungen:



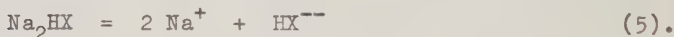
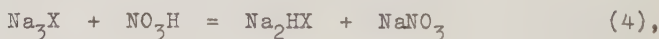


E^{+3} = Seltenerdenion,

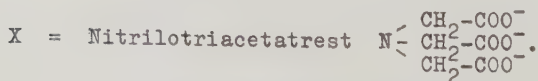
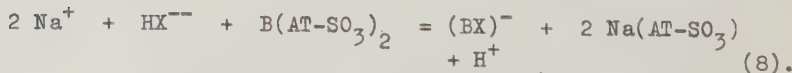
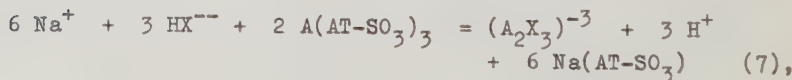
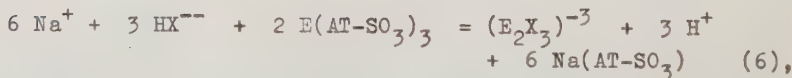
A^{+3} = dreiwertiges Beimetallion,

B^{+2} = zweiwertiges Beimetallion.

Die Elution erfolgt mit einer Lösung der Nitrilotriessigsäure. Die Elutionslösung wird aus dem Trinatriumsalz durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure bereitet. Diese Reaktion findet nach folgenden Gleichungen statt:



Die Lösung des Komplexbildners gelangt auf den beladenen Austauscher der Säule I und reagiert mit den Seltenerden- und Metallionen:

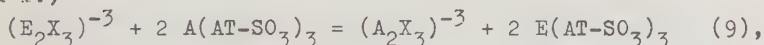


Im weiteren Verlauf der Trennung wird der Säulenkopf von den Na^+ -Ionen des Komplexbildners ins Natrium-Stadium über-

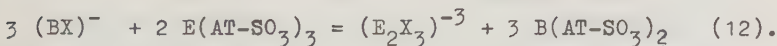
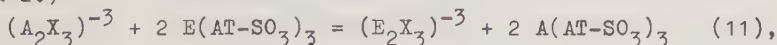
geführt, während die komplexierten Seltenerden- und Metallionen auf einen Austauscher treffen, der mit anderen Seltenerden- und Metallionen beladen ist. Es bestehen drei Austauschmöglichkeiten:

- 1.) Das Beimetallion bildet eine stabilere Komplexverbindung als alle Seltenerdenionen und verdrängt diese aus ihren Komplexverbindungen. Das zeigt sich daran, daß am unteren Ende der Säule I anfangs vorwiegend der Metallkomplex austritt. Da der Kupferkomplex blau und der des Nickels blaugrün gefärbt ist, kann man diesen Vorgang visuell gut verfolgen.
- 2.) Das Beimetallion bildet eine schwächere Komplexverbindung als die Seltenerdenionen. Es wird also von den Seltenerdenionen daraus verdrängt. Calcium und Magnesium sind Beispiele für diese Gruppe.
- 3.) Die Komplexstabilität des Beimetallions liegt zwischen der zweier Seltenerdenionen. In diesem Falle wird das Beimetallion das eine Seltenerdenion aus der Komplexverbindung verdrängen, von dem anderen mit größerer Komplexstabilität jedoch selbst verdrängt werden. Auch diese Erscheinung kann gut beobachtet werden, besonders beim Kobalt, da die Kobaltkomplexverbindung rot gefärbt ist. Im einzelnen stellen sich folgende Gleichgewichte ein:

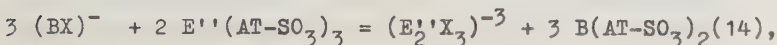
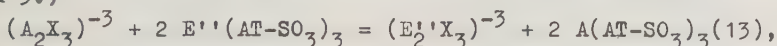
Zu 1.)

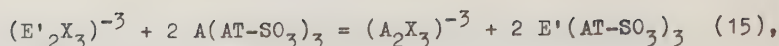


Zu 2.)



Zu 3.)

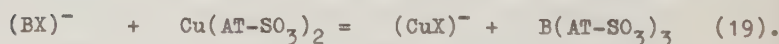
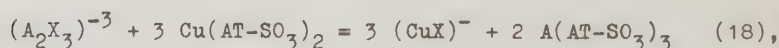
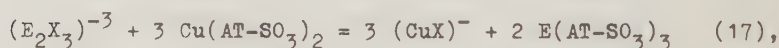




E'' = Seltenerdenion größerer Komplexstabilität als Beimet.

E' = Seltenerdenion kleinerer Komplexstabilität als Beimet.

Nach Ablauf einer großen Zahl von Austauschreaktionen auf der Säule I gelangt die Lösung der Komplexverbindung auf die Entwicklersäulen II und III im Cu-Stadium. Da Kupfer eine sehr große Komplexstabilität aufweist, verdrängt es die Seltenerdenionen und die meisten Metallionen aus den Komplexverbindungen und erhöht die Zahl der Austauschreaktionen. Nur wenige Metalle, wie Aluminium und Eisen (3), werden zusammen mit Kupfer eluiert. Die folgenden Gleichungen beschreiben diese Reaktion:



5.1.3 Die Elutionsreihenfolge.

Bei Verwendung von Entwicklersäulen im Cu-Stadium und Nitrilotriessigsäure als Komplexbildner erhielten wir folgende Elutionsreihenfolge:

T a b e l l e 43.

Zusatzmetall:		Elutionsreihenfolge:
Kupfer,	Cu ⁺²	vor den Seltenen Erden,
Nickel,	Ni ⁺²	vor den Seltenen Erden,
Aluminium,	Al ⁺³	vor den Seltenen Erden,
Eisen,	Fe ⁺³	vor den Seltenen Erden

Zusatzmetall:		Elutionsreihenfolge:
Kobalt,	Co ⁺²	zwischen Er und Ho,
Mangan,	Mn ⁺²	zwischen Ce und La,
Cadmium,	Cd ⁺²	zwischen Y und Sm,
Chrom,	Cr ⁺³	zwischen Gd und Y ,
Eisen,	Fe ⁺²	zwischen Pr und Ce,
Zink,	Zn ⁺²	zwischen Yb und Tm,
Quecksilber,	Hg ⁺²	zwischen Sm und Nd,
Blei,	Pb ⁺²	zwischen Tm und Er,
Calcium,	Ca ⁺²	nach den Seltenen Erden,
Magnesium,	Mg ⁺²	nach den Seltenen Erden,
Wismut,	Bi ⁺³	beim Beladen nicht aufgenommen,
Titan,	Ti ⁺⁴	beim Beladen nicht aufgenommen,
Barium,	Ba ⁺²	auf den Säulen ausgefallen,
Strontium,	Sr ⁺²	auf den Säulen ausgefallen.

Wie Abb. 2 zeigt, vereinigte sich Kupfer, das der Lösung zugesetzt wurde, bei der Elution mit dem der Entwicklensäulen. Auch Aluminium und Eisen (3) konnten nur in den kupferhaltigen Fraktionen nachgewiesen werden. Nickel dagegen schob sich, wie Abb. 13 zeigt, zwischen Kupfer und Cassiopeium. In zwei weiteren Versuchen wurde dieses unterschiedliche Verhalten nachgeprüft. Wir eluierten dazu eine mit Nickelsulfat, beziehungsweise Aluminiumchlorid beladene Austauschersäule über eine zweite im Cu-Stadium und bestimmten den Gehalt der einzelnen Fraktionen. Während beim Nickel nach einem ausgeprägten Maximum des Kupfers nach einigen Mischfraktionen ein weiteres des Nickels folgte, wurde der größte Teil des Aluminiums zusammen mit Kupfer eluiert. (Abb. 17 und Abb. 18) Nach der letzten kupferhaltigen Fraktion folgte nur mehr eine geringe Menge Aluminium mit einem flachen Maximum. Die Maxima der Elemente Zink, Blei und Kobalt fielen, wie die Elutionskurven in den Abb. 5, 8 und 12 darlegen, in das Gebiet der Yttererden. Aus diesem Grunde konnte

beim Kobalt eine reine Beimetallfraktion erhalten werden. An der Stelle des Bleimaximums dagegen fanden wir nur ein Seltenerden-Minimum. Die Zinkspitze schließlich schmiegte sich an die des Ytterbiums an und verursachte keine wesentliche Änderung der Auswaagen an Seltenen Erden.

Bei den Metallen Wismut und Titan ergaben sich Schwierigkeiten. Weder im salzsauren, noch im salpetersauren, noch im schwefelsauren Medium gelang eine Beladung des Austauschers mit diesen Elementen. In jedem Falle wurden die Seltenen Erden am Austauscher festgehalten, während die Beimetalle durchliefen.

Die Erdalkalien Barium und Strontium blieben zwar am Austauscher, konnten jedoch im Eluat nicht mehr nachgewiesen werden. Bei der Untersuchung des Austauschers zeigte sich, daß sie in Form eines weißen, in Kompleixonlösung unlöslichen Niederschlages ausgefallen waren. In zwei weiteren Versuchen wurde dieses Verhalten geprüft, wobei wir jeweils eine mit Bariumchlorid, beziehungsweise Strontiumchlorid beladene Austauschersäule über eine Entwicklersäule im Kupferstadium eluierten. Obwohl alle Reagenzien sulfatfrei waren und der Austauscher vor der Beladung gründlich mit destilliertem Wasser gespült wurde, konnte im Eluat keines dieser beiden Elemente nachgewiesen werden.

Die Elution der beiden anderen Erdalkalimetalle dagegen verlief normal. Sie brachen im Laufe der Elution des Cers durch und hatten ihre Elutionsspitzen weit hinter den Seltenen Erden. Es ist also bei Trennungen von Gemischen, die diese Elemente enthalten, nötig, die Austauschersäulen gründlich mit Komplexon zu spülen, da sonst eine Anreicherung von Calcium und Magnesium auf den Säulen stattfindet.

Die Spitzen der Elutionskurven der übrigen untersuchten Ionen liegen zwischen denen der Ceriterden.

Ausgeprägte Maxima der Beimetalle erkennt man bei Fe^{+2} , Abb. 11, und Mn^{+2} , Abb. 10. Die Elution des Eisens (2) begann während der Elution des Neodyms, erreichte die Spitze zwischen Praseodym und Cer und endete während der Cer-Elution

Mangan dagegen konnte nur in den cer- und lanthanhaltigen Fraktionen nachgewiesen werden. Zwischen diesen beiden Elementen lag auch das Maximum der Elutionskurve.

Einen sehr flachen Verlauf der Elutionskurve finden wir in Abbildung 9 für Chrom. Sie erstreckt sich vom Cassiopeium bis zum Neodym. Die wenig ausgebildete Spitze dürfte zwischen Gadolinium und Yttrium liegen. Die genaue Festlegung ist wegen des geringen Gadoliniumgehalts des Versuchsgemisches sehr schwierig.

Quecksilber brach bereits in der ersten seltenerden-haltigen Fraktion durch; nach einem flachen Maximum im Gebiet der Yttererden trat ein zweites ausgeprägteres zwischen Samarium und Neodym auf. Erst in der 16. Fraktion konnte kein Quecksilber nachgewiesen werden.

Auch die in Abbildung 6 dargestellte Elution von Cadmium weist einen flachen Verlauf auf; das Maximum ist jedoch eindeutig zwischen Yttrium und Samarium zu erkennen. Die Fraktionen von Yttrium bis Neodym enthalten Cadmium.

Die genaue Festlegung der Elutionsreihenfolge bei Zusatz von Zink, Kobalt und Blei erfolgte in weiteren Versuchen. Wir verwendeten dazu ein Yttererdengemisch. Wie man in Abb. 16 erkennen kann, erfolgt die Elution von Kobalt vom Erbium bis zum Terbium, wobei die Elutionsspitze zwischen Erbium und Holmium liegt. Da das verwendete Gemisch nur wenig Holmium enthielt, bildet dieses nur eine recht flache Spitze aus. Zwar fällt mit dem Maximum des Kobalts ein Minimum an Seltenen Erden zusammen, Fraktionen, die nur Beimetall enthalten treten jedoch nicht auf. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch das Blei (Abb. 15). Die Elution erstreckt sich vom Ytterbium zum Erbium mit einem Maximum zwischen Thulium und Erbium. Wie wir in Abb. 14 sehen, werden Zink und Ytterbium fast gemeinsam eluiert. Das Maximum der Zinkelution kann man zwischen Ytterbium und Thulium erkennen.

5.2 Die Verbesserung des Trenneffektes bei Zusatz eines Metalls zu einem Gemisch Seltener Erden.

5.2.1 Das Ziel der Untersuchungen.

Nach diesen Versuchen lag der Gedanke nahe, die innerhalb des Seltenerden-Bandes eluierten Beimetalle auf ihren Einfluß bei Trennungen Seltener Erden zu untersuchen.

Da sich die zugesetzten Metalle von den Seltenen Erden hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften unterscheiden, bereitet ihre Abtrennung keine Schwierigkeiten. Im Idealfall sollte sich das Beimetall so zwischen die Seltenen Erden schieben, daß bei einer Trennung keine Mischfraktionen benachbarter Seltenerden auftreten. Wie Fitch und Russel und Vickory⁷¹⁾ berichten, erzielten sie bei Zusatz von Cadmium zu einem Gemisch aus Samarium und Neodym, von Eisen (2) ebenfalls zu Samarium und Neodym und schließlich von Mangan zu Neodym und Praseodym bemerkenswerte Verbesserungen des Trenneffektes. Da beide Autoren unter Verwendung großer Volumina Komplexons geringe Mengen Seltener Erden trennten, läßt die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens zu wünschen übrig. Eine Trennung in größerem Maßstabe war daher das Ziel unserer Untersuchungen.

5.2.2 Diskussion.

Um den Einfluß des Beimetalls zu verstärken setzten wir den entsprechenden Gemischen Seltener Erden eine zum Gesamtgewicht an Seltenen Erden äquimolare Menge Metallsalz zu.

So versetzten wir eine salpetersaure Lösung eines Gemisches von 0,3 % Cp, 0,5 % Yb, 6,0 % Tm, 87,2 % Er, 4,0 % Ho und 2,0 % Dy mit dem entsprechenden Volumen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und beluden damit die Austauschersäule I bis zum Durchbruch. Bei der nachfolgenden Elution erhielten wir nach der Abtrennung des Kupfers drei reine Zink-Fraktionen. Die vierte enthielt neben Zink 0,135 g eines Cassiopeium- Ytterbiumgemisches.

Die nächste Fraktion erwies sich als ein Ytterbium- Thulium-gemisch, das ebenfalls Zink enthielt. In den folgenden Fraktionen konnte kein Ytterbium nachgewiesen werden. Bei der Trennung von 27,964 g dieses Gemisches erhielten wir also nur 0,125 g Yb/Tm-Gemisch.

Ein anderes Verhältnis der Bestandteile wählten wir im nächsten Versuch (Abb. 20), nämlich ein Gemisch von 88,5 % Y, 0,1 % Gd und 11,4 % Sm, dem wir $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ zusetzten. Nach der Elution von Kupfer erhielten wir bereits in der nächsten Fraktion eine cadmium-haltige Lösung. Die Elution des Cadmiums erstreckte sich bis zur 14. Fraktion. Yttrium erreichte sein Maximum erst nach der vollständigen Beseitigung von Cadmium.

Die Trennwirkung von Quecksilber wurde bei einem Selten-erden-Gemisch, welches 48,0 % Y, 2,0 % Gd, 19,0 % Sm und 31,0 % Nd enthielt, untersucht. Wie Abb. 21 zeigt, brach das Quecksilber zusammen mit Yttrium durch. Nach zwei Mischfraktionen Sm/Nd gewannen wir von Fraktion 11-15 reines Neodym.

Das unterschiedliche Verhalten der oben angeführten Beime-talle veranlaßte uns, den Trenneffekt von Blei in zwei Ver-suchen zu prüfen. Die Zusammensetzung des ersten Seltenerden-Gemisches ist analog der bei Zink-Zusatz, die des zweiten analog der bei Cadmium-Zusatz. Wir verwendeten Gemische fol-gender Zusammensetzung: 1.) 0,1 % Cp, Yb, Tm, 24,0 % Er, 56,9 % Ho, 19,0 % Dy, 2.) 5,0 % Yb, 94,7 % Tm, 0,3 % Er. Im ersten Falle sollte das Maximum der Blei-Elutionskurve nach der Ab-trennung von 0,1 %, im zweiten nach der von 99,7 % der Sel-tenen Erden erreicht werden. Das wird am Absinken der Auswaag-ge der Seltenen Erden bemerkbar. Der Elutionsverlauf ähnelt dem in Abb. 19 und Abb. 20. Abb. 23 zeigt einen idealen Ver-lauf: Fraktion 1 enthält das gesamte Cp, Yb, Tm. Erbium bricht erst nach zwei reinen Blei-Fraktionen durch. Wir erhielten acht bleihaltige Fraktionen. Abb. 22 dagegen zeigt nicht den gewünschten Effekt. Blei bricht in der ersten Fraktion durch

und erstreckt sich über die ganze Trennung. Eine Verbesserung der Trennung Tm/Er kann nicht festgestellt werden.

Nach Abb. 24 verursacht ein Zusatz von Chrom keine Veränderung der Trennung eines Gemisches von 2,0 % Gd, 87,0 % Y und 11,0 % Sm.

Die Trennung von Lanthan und Cer verläuft nach Abb. 25 im gewünschten Sinne. Wir erhielten bei Zusatz von Mangan lediglich zwei Mischfraktionen, wobei Fraktion 3 noch hochprozentiges Cer, Fraktion 4 schon stark angereichertes Lanthan aufwies. Das Ausgangsgemisch hatte folgende Zusammensetzung: 43,5 % La und 56,5 % Ce.

Auch der in Abb. 26 dargestellte Versuch einer Trennung eines Gemisches, bestehend aus 97,0 % Ce, 2,5 % Pr und 0,5 % Nd mit dem Hilfsmetall Eisen (2), ergab nur eine Mischfraktion, so daß von einer Verbesserung gesprochen werden kann.

Obwohl in Abb. 27 ein deutliches Minimum der Auswaagen von Seltenen Erden zwischen Erbium und Holmium zu erkennen ist, gelang es uns nicht, reine Fraktionen zu erhalten. Die Elutionsreihenfolge von Kobalt innerhalb der Yttererden blieb zwar erhalten, doch enthielt bereits die erste Fraktion Erbium und Holmium.

Abschließend kann festgestellt werden, daß eine Verbesserung der Trennungen in den meisten Fällen bei solchen Gemischen zu erkennen war, welche geringe Mengen der Seltenen Erden enthielten, die vor dem Beimetall eluiert wurden. Das wird besonders bei einem Vergleich der Abbildungen 22 und 23 deutlich. Nur bei Verwendung von Mangan und Quecksilber als Beimetall blieb die Zahl der Mischfraktionen der Trennungen von anderen Gemischen niedrig.

5.3 Der Einfluß von mit verschiedenen Metallen beladenen Entwicklersäulen auf den Trenneffekt.

5.3.1 In der Literatur angeführte Versuche.

Als Spedding im Jahre 1947 die Trennung Seltener Erden nach dem Ionenaustauschverfahren auf größere Mengen übertrug, eluierte er eine bis zum Durchbruch beladene Austauschersäule über eine Entwicklersäule im Cu-Stadium.- Die bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Trennungen beschränkten sich auf mg-Mengen und wurden in der Weise ausgeführt, daß man nur den Säulenkopf belud.- Auf diese Weise konnte er den Trenneffekt der früheren Versuche aufrechterhalten. Der Trenneffekt war jedoch schlechter bei Verwendung von Entwicklersäulen im Fe^{+3} -Stadium. Spedding schrieb diese Erscheinung der zurückhaltenden Wirkung des Kupfers zu. Auf Grund seiner großen Komplexstabilität und geringen Affinität wird Kupfer, wie Abb. 2 zeigt, vor den Seltenen Erden eluiert. Dadurch wird natürlich die Zahl der Austauschreaktionen bis zum Durchbruch der Seltenen Erden erheblich gesteigert. In der Zwischenzeit wurden auch noch andere Metallionen mit mehr oder weniger großem Erfolg zur Beladung von Entwicklersäulen verwendet. So untersuchten Holleck und Mitarbeiter^{53), 72)} den Einfluß von H^+ , NH_4^+ , Cu^{+2} , Ni^{+2} und Co^{+2} auf die Trennung weniger, benachbarter Seltenen Erden. W.Noddack und J.Woigt⁵⁸⁾ erweiterten diese Untersuchungen. Sie beschränkten sich dabei auf ein Cp/Yb-Gemisch.

In den vorliegenden Versuchen verwendeten wir ein Gemisch von Cp, Yb, Y, Gd und Ce, um einen umfassenden Überblick zu gewinnen. Besondere Berücksichtigung sollte dabei der oben gefundenen Elutionsreihenfolge geschenkt werden. Aus diesem Grunde wurden die gemeinsam mit den Seltenen Erden eluierten Entwicklermetalle quantitativ bestimmt, soweit sie dafür von Bedeutung waren.

5.3.2 Diskussionsgrundlagen.

Der Vergleich der einzelnen Trennungen stößt infolge der verschiedenen Fraktionszahlen auf große Schwierigkeiten. Erhält man zum Beispiel bei zwei Versuchen einmal 10 und das andere Mal 20 Fraktionen, so bedeutet das etwa die Halbierung der Fraktionen der ersten Trennung und führt bei gleichem Trenneffekt zu besseren Ergebnissen. Eine erhöhte Fraktionszahl bedeutet aber in Wirklichkeit eine größere Zahl von Mischfraktionen der Seltenen Erden mit dem Metall der Entwicklersäulen und erfordert aus diesem Grunde erneute Trennungen. Außerdem erfordert eine solche Trennung größere Mengen Komplexbildner und eine längere Arbeitszeit. Um alle diese Gesichtspunkte zu berücksichtigen, erfolgt die Diskussion nach verschiedenen Richtungen.

Als erstes soll die allgemeine Anreicherung untersucht werden. Wir verstehen darunter die Menge Seltener Erden, die bei der Trennung von 1 g eines bestimmten Gemisches einen höheren Gehalt der einzelnen Bestandteile aufweist als das vorgegebene Gemisch. Der Prozentgehalt an Yb, Y und Ce wurde dabei aufgerundet. Um nun den Einfluß der Fraktionszahl auszuschalten, teilen wir die gefundenen Faktoren F_A durch die Zahl der seltenerden-haltigen Fraktionen Z und gelangen dann zu den Faktoren $F_{A'}$.

$$F_A = \frac{\epsilon_{\text{Ce}} > 2,5 \% + \epsilon_{\text{Yb}} > 20 \% + \epsilon_{\text{Y}} > 30 \% + \epsilon_{\text{Ce}} > 50 \%}{G} \quad (20a),$$

$$F_{A'} = \frac{F_A}{Z} \quad (20b).$$

g = Gewicht eines angereicherten Bestandteiles,

G = Gewicht der getrennten Seltenen Erden,

Z = Zahl der seltenerden-haltigen Fraktionen.

Der nächste Faktor soll die Ausbeute an stark angereicherten Gemischen beschreiben. Er ist ähnlich definiert wie der

erste. Hier sollen jedoch die Auswaagen von Cp 12 %, Yb und Y 80 % und Ce = 100 % erfaßt werden.

$$F_S = \frac{\varepsilon_{Cp} > 12 \% + \varepsilon_{Yb} > 80 \% + \varepsilon_Y > 80 \% + \varepsilon_{Ce} = 100 \%}{G} \quad (21a),$$

$$F_{S'} = \frac{F_S}{Z} \quad (21b).$$

Der Wert einer Trennung kann auch an Hand des spezifischen Durchbruchsvolumens d beurteilt werden. Wir verstehen darunter das Volumen an Komplexon, das zur Elution eines Bestandteiles unseres Gemisches, bezogen auf ein Gramm, nötig ist.

$$d_E = \frac{V_E}{G} \quad (22a).$$

Das spezifische Gesamt-Durchbruchsvolumen D ist dann:

$$D = d_{Cp} + d_{Yb} + d_Y + d_{Ce} \quad (22b).$$

Ferner soll noch die Zahl der Fraktionen, die mehr als zwei Seltene Erden enthalten, und die Zahl der Mischfraktionen Seltene Erden / Beimetall in der folgenden Beurteilung Berücksichtigung finden.

Da das Gemisch nur 0,01 % Gd enthielt, wird dieses bei der Beurteilung der Trennungen nicht berücksichtigt.

5.3.3 Vergleich der Anreicherungs-faktoren und der

Durchbruchsvolumina.

T a b e l l e 44.

Zurückhaltendes Ion:	F_A	$F_{A'}$	F_S	$F_{S'}$
Cu ⁺²	1,483	0,873	0,816	0,481
Mg ⁺²	1,487	0,618	0,798	0,332
Ca ⁺²	1,408	0,568	0,733	0,306
Zn ⁺²	1,401	0,779	0,776	0,426
Cd ⁺²	1,430	0,650	0,829	0,377
Al ⁺³	1,290	0,586	0,577	0,262

Fortsetzung der Tabelle 44.

Zurückhaltendes Ion:	F _A	F _{A'}	F _S	F _{S'}
Cr ⁺³	1,542	0,813	0,561	0,296
Mn ⁺²	1,454	0,581	0,883	0,354
Fe ⁺²	1,412	0,428	0,969	0,293
Fe ⁺³	1,495	0,786	0,618	0,325
Co ⁺²	1,431	0,597	0,839	0,350
Ni ⁺²	1,409	0,746	0,740	0,395
NH ⁺	1,425	0,713	0,837	0,419
H ⁺⁴	1,492	1,070	0,747	0,535
Na ⁺	1,457	0,784	0,632	0,340
Pb ⁺²	1,665	0,340	0,346	0,070

Tabelle 45.

Zurückhaltendes Ion:	d _{Cp} ccm	d _{Yb} ccm	d _Y ccm	d _{Ce} ccm	D ccm
Cu ⁺²	88,0	123,5	159,0	177,0	547,5
Mg ⁺²	170,0	218,5	290,5	340,0	1019,0
Ca ⁺²	206,5	206,5	350,0	247,5	1010,5
Zn ⁺²	119,5	171,0	153,5	136,5	580,5
Cd ⁺²	194,0	252,0	194,0	174,5	814,5
Al ⁺³	189,5	208,0	208,0	208,0	813,5
Cr ⁺³	189,0	245,0	207,5	169,5	811,0
Mn ⁺²	169,0	212,5	274,0	274,0	929,5
Fe ⁺²	191,5	249,0	344,5	301,0	1086,0
Fe ⁺³	175,0	214,0	253,0	175,0	817,0
Co ⁺²	170,0	233,0	276,0	191,0	870,0
Ni ⁺²	140,0	219,0	219,0	160,0	738,0
NH ⁺	169,0	217,5	217,5	241,5	845,5
H ⁺⁴	100,5	151,0	200,5	226,5	678,5
Na ⁺	153,5	188,0	222,0	205,0	768,5
Pb ⁺²	720,0	805,0	845,0	309,5	2679,5

Tabelle 46.

Zurückh. Ion	Bel.Gew. (G) g	Zahl d. Fr. S.E.	Zahl d. Fr. mit Metall	Zahl d. Fr. mit 2 S.E.
Cu ⁺²	2,8371	17	2	3
Mg ⁺²	2,0622	24	24	5
Ca ⁺²	2,4244	24	24	7
Zn ⁺²	2,9377	18	8	2
Cd ⁺²	2,5811	22	14	3
Al ⁺³	2,6409	22	12	4

Fortsetzung der Tabelle 46.

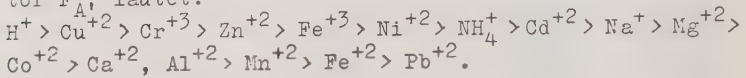
Zurückh. Ion	Bel.Gew. (G) g	Zahl d. Fr. S.E.	Zahl. d. Fr. mit Metall	Zahl d. Fr. mit 2 S.E.
Cr ⁺³	2,6553	19	19	8
Mn ⁺²	2,3725	25	25	4
Fe ⁺³	2,6101	33	29	5
Fe ⁺²	2,5673	19	19	6
Co ⁺²	2,3585	24	16	2
Ni ⁺²	2,5067	19	9	3
NH ₄ ⁺	2,0725	20	20	4
H ⁺	1,9887	14	14	4
Na ⁺	2,9252	23	23	6
Pb ⁺²	2,4268	49	49	30

Wie man in Tabelle 44 sieht, erhält man für F_A abgesehen von hohen Werten des Pb und Cr und einem geringen Wert des Al, Zahlenwerte, die sich nur wenig unterscheiden. Bei der Betrachtung der stark angereicherten Fraktionen dagegen ergeben sich doch schon merkliche Unterschiede. Die Ionen Cu^{+2} , Cd^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , NH_4^+ besitzen Faktoren F_S größer als 0,8, das heißt, daß sie als zurückhaltende Ionen eine relativ große Menge stark angereicherter Bestandteile liefern. Die gute Trennwirkung von Cd, Fe (2) und Co kommt dadurch zustande, daß diese Metalle bei der Elution zwischen zwei Bestandteilen ein Maximum der Elutionskurve ausbilden und diese, wie zum Beispiel Co, vollkommen trennen können. Dadurch wird natürlich F_S erhöht. Der große Faktor der anderen Ionen beruht tatsächlich auf ihrer guten zurückhaltenden Wirkung.

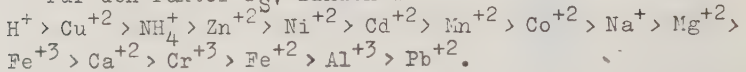
Beziehen wir nun die Fraktionszahlen in unsere Betrachtungen ein, so ergeben sich auch für die allgemeine Anreicherung deutlich abgestufte Werte. Natürlich werden wir beim Übergang vom Faktor F_S zu F_A , eine andere Reihenfolge der zurückhaltenden Ionen erhalten. Da Cd, Fe (2) und Co zum größten Teil gemeinsam mit den Seltenen Erden eluiert werden, erhält man eine große Zahl seltenerden-haltiger Fraktionen; F_A , und F_S , werden also sehr klein werden. Bei Ca und Mg, die in der Elutionsreihenfolge nach den Seltenen Erden stehen, macht sich diese Erscheinung ebenfalls bemerkbar. Ionen, wie Cu^{+2}

Zn^{+2} und Ni^{+2} , mit einer geringen Zahl von Metall-Mischfraktionen ergeben auch eine kleine Zahl seltenerden-haltige Fraktionen.

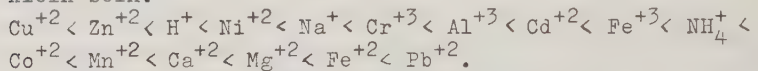
Die Reihenfolge der untersuchten Ionen mit fallendem Faktor F_A , lautet:



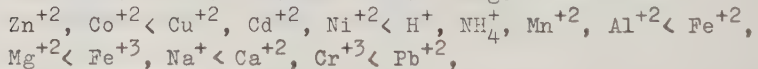
Für den Faktor F_S , finden wir:



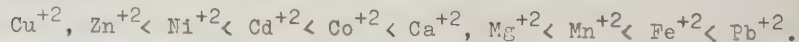
Eine ähnliche Folge zeigt auch das Gesamt-Durchbruchsvolumen. Bei einer guten Trennung werden die Bestandteile in wenigen Fraktionen eluiert, das Durchbruchsvolumen D wird klein sein.



Als weiteres Kriterium soll noch die Zahl der Fraktionen herangezogen werden, die mehr als zwei Bestandteile enthalten. Eine große Zahl an solchen Mischfraktionen bedeutet ebenfalls eine schlechte Trennwirkung.



Schließlich soll auch noch die Zahl der Fraktionen in die Diskussion einbezogen werden, welche neben den Seltenen Erden das zurückhaltende Ion enthalten. Sie ist nur dann von Bedeutung, wenn die Abtrennung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Da die Ionen H^+ , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{+3} , Al^{+3} und Cr^{+3} bei der Fällung der Seltenen Erden mit Oxalsäure in Lösung bleiben, werden sie in der folgenden Übersicht nicht erwähnt.



5.3.4 Gegenüberstellung der Metalle mit gutem Trenneffekt.

Überblicken wir nun die einzelnen Gesichtspunkte, so finden wir die besten Trennwirkungen bei den zurückhaltenden

Ionen Cu^{+2} , H^+ , Zn^{+2} , Ni^{+2} und Cd^{+2} . Sie kommen also für die Trennung von Gadolinit besonders in Frage. Die Vor und Nachteile dieser Ionen sollen im folgenden noch einmal aufgeführt werden.

Cu^{+2} steht hinsichtlich der Faktoren F_A , und F_S , und der Zahl der Seltenerden-Mischfraktionen mit mehr als zwei Bestandteilen an zweiter Stelle. Es besitzt von allen untersuchten zurückhaltenden Ionen das kleinste spezifische Durchbruchsvolumen D. Außerdem erhielten wir nur zwei Mischfraktionen von Seltenen Erden mit Kupfer. Die Abtrennung dieses Ions mit H_2S bereitet keine Schwierigkeit. Es besitzt außerdem den Vorteil einer gefärbten Komplexverbindung mit Nitrilotriessigsäure. So kann man den Verlauf der Trennung leicht verfolgen. Aus diesen Gründen dürfte das Kupfer allen anderen zurückhaltenden Ionen vorzuziehen sein.

Einen ähnlich günstigen Verlauf nahm auch die Trennung mit Entwicklersäulen im H^+ -Stadium. Obwohl H^+ die beste Anreicherung, eine geringe Zahl von Mischfraktionen mit mehr als zwei Bestandteilen und ein kleines spezifisches Durchbruchsvolumen ergab, sind der praktischen Anwendung Grenzen gesetzt. Infolge des kleinen Ionenradius und der Wertigkeit dieses Ions treten bei der Beladung und Elution starke Quellungen und Schrumpfungen des Austauschers auf, die zu einer Kanalbildung und zur Randläufigkeit führen können. Verwenden wir statt Nitrilotriessigsäure einen anderen Komplexbildner wie etwa Äthylendiamintetraessigsäure, so wird infolge des sehr niedrigen pH eine Ausscheidung des Komplexbildners auf den Austauschersäulen stattfinden, die eine Weiterführung der Trennung verhindert.

Eine gute Trennwirkung erhielten wir auch bei der Verwendung von Zn^{+2} als zurückhaltendes Ion. Obwohl Zink in bezug auf seine Trennwirkung nur an vierter Stelle steht, erhielten wir nur zwei Mischfraktionen mit mehreren Bestandteilen. Auch auf Grund des Gesamtdurchbruchsvolumens scheint das Zink empfehlenswert. Die Zahl an Mischfraktionen mit Seltenen

Erden ist jedoch bedeutend größer als bei Kupfer. Außerdem bereitet die Abtrennung einen größeren Arbeitsaufwand.

Eine merkliche Verminderung des Trenneffektes finden wir bei Nickel und Cadmium. Während die Abtrennung von Cadmium geringe Schwierigkeiten verursacht, erfordert die von Nickel weit mehr Mühe.

5.3.5 Allgemeine Betrachtungen.

Die Tabellen 27 - 42 zeigen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Zahl der Vorfraktionen und dem Trenneffekt besteht. Unter Vorfraktionen verstehen wir dabei die Fraktionen, die vor dem Durchbruch der Seltenen Erden auftreten. Alle oben angeführten Ionen mit gutem Trenneffekt weisen eine große Zahl an Vorfraktionen auf und damit verbunden auch eine geringe Zahl von Mischfraktionen mit den Seltenen Erden. Zurückhaltende Ionen, die eine geringe Zahl von Vorfraktionen und eine große von Mischfraktionen mit den Seltenen Erden bedingen, weisen demgemäß einen schlechten Trenneffekt auf. Da es sich bei uns um Lösungen des Trinatriumsalzes der Nitrilotriessigsäure in verdünnten Säuren handelt, die mit Ammoniak auf den gewünschten pH gebracht werden, gelangen die Ionen Na^+ , NH_4^+ und H^+ stets mit dem Komplexbildner auf die Austauschersäulen. Für sie kann aus diesem Grunde der obige Zusammenhang nicht untersucht werden.

Daneben stellt man eine weitere bemerkenswerte Erscheinung fest: Alle Ionen, die als Beimetall eine Verbesserung der Trennung verursachten, weisen als zurückhaltende Ionen ein Maximum der Elutionskurve innerhalb des Seltenerden-Bandes entsprechend der Elutionsreihenfolge auf. Die Ionen Cd^{+2} und Cr^{+3} , die nur geringen Einfluß auf die Trennung zeigten, besitzen einen kontinuierlichen Abfall der Elutionskurven.

Bei Verwendung eines entsprechenden Gemisches und eines geeigneten zurückhaltenden Ions ist auch eine fast voll-

kommene Trennung zweier Bestandteile infolge eines dazwischen liegenden Maximums des zurückhaltenden Ions möglich, wie die Abbildungen 35 und 37 für Kobalt und Eisen (2) zeigen. Geeignet für solche Trennungen erscheinen die Ionen Zn^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} und Co^{+2} .

5.4 Die Elutionsreihenfolge von Gemischen in bezug auf Komplexstabilität und Affinitätskonstante.

Die Elutionsreihenfolge von Elementen bei der Trennung nach der Ionenaustauschmethode hängt von der Komplexstabilität und der Affinität der Ionen zum Austauscher ab. Vergleichen wir nun die Komplexstabilitätskonstanten einiger 2-wertiger Metallionen, wie sie G.Schwarzenbach⁶⁶⁻⁶⁸⁾ angab, mit denen der Seltenen Erden nach W.Noddack und G.Oertel, so finden wir Unterschiede um den Faktor $10^{22,53}$ bis $10^{33,41}$.

Die einzelnen Stabilitätskonstanten lauten:

$\log K_{CuX^-}$	12,96	$\log K_{CdX^-}$	9,45
$\log K_{NiX^-}$	11,30	$\log K_{FeX^-}$	8,80
$\log K_{ZnX^-}$	10,45	$\log K_{MnX^-}$	7,40
$\log K_{CoX^-}$	10,60	$\log K_{CaX^-}$	6,40
$\log K_{PbX^-}$	11,10	$\log K_{MgX^-}$	5,40
$\log K_{La_2X_3}^{-3}$	35,49	$\log K_{Tb_2X_3}^{-3}$	37,20
$\log K_{Ce_2X_3}^{-3}$	35,95	$\log K_{Dy_2X_3}^{-3}$	37,43
$\log K_{Pr_2X_3}^{-3}$	36,21	$\log K_{Ho_2X_3}^{-3}$	37,68
$\log K_{Nd_2X_3}^{-3}$	36,50	$\log K_{Er_2X_3}^{-3}$	37,96
$\log K_{Sm_2X_3}^{-3}$	36,72	$\log K_{Tm_2X_3}^{-3}$	38,28
$\log K_{Y_2X_3}^{-3}$	36,80	$\log K_{Yb_2X_3}^{-3}$	38,56
$\log K_{Gd_2X_3}^{-3}$	36,89	$\log K_{Cp_2X_3}^{-3}$	38,81

Trotz der sehr großen Verschiedenheit der Komplexstabilitäten werden die Ionen Zn^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+2} und Mn^{+2} zusammen mit den Seltenen Erden eluiert. Die Elutionsreihenfolge der 2-wertigen Ionen untereinander entspricht mit Ausnahme von Co^{+2} und Pb^{+2} der der Komplexstabilitätskonstanten: Cu und Ni werden vor den Seltenen Erden, Zn bis Mn mit ihnen und Ca und Mg nach ihnen eluiert. Obwohl sich die Struktur der Me^{+2} -Komplexverbindungen und die der Seltenen Erden unterscheidet, könnte man etwa daran denken, erstere mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren, um die Reihenfolge, die der Elution entspricht, zu erhalten. Dieser wäre dann dem Unterschied der Affinitäten zuzuschreiben. Die im Abschnitt 9.4 angeführten Untersuchungen ergaben, daß sich die Affinitätskonstanten der untersuchten Metalle und die der Seltenerden-Ionen für Austausch im Na-Stadium etwa um den Faktor $10^{2,2}$ unterscheiden. Dieser Faktor wird also den Unterschied der Komplexstabilitätskonstanten kompensieren.

Da die Affinitätskonstante des Pb^{+2} höher liegt als die der anderen Ionen, findet die spätere Elution eine Erklärung. Eine weitere Ausnahme stellt das Mg^{+2} dar. Die sehr kleine Affinitätskonstante bewirkt, daß dieses Ion etwa mit Ca^{+2} eluiert wird. Eine relativ große Affinitätskonstante dürfte auch die nach den Komplexstabilitätskonstanten zu späte Elution des Co^{+2} verursachen.

II. Teil.

Die Beladung von Lewatit S 100 mit Seltenen Erden.

6. Die Abhängigkeit der Durchbruchskapazität.

6.1 Aufbau der Versuchsanordnung.

Ein Glasrohr von 1 m Länge und 0,9 cm Innendurchmesser wurde an dem einen Ende mit einem durchbohrten Gummistopfen und eingesetzten Glasröhrchen versehen. Die Röhre wurde mittels eines Hahnes verschlossen und mit 35 g in Wasser aufgeschlämmtem Lewatit S 100 gefüllt. Ein Heber verband das obere Ende der Austauschersäule mit einem Vorratsgefäß.

6.2 Die Bereitung der Versuchslösung.

Y_2O_3 wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf die entsprechende Konzentration gebracht. Die Einstellung des gewünschten pH erfolgte gegebenenfalls mit einigen Tropfen Ammoniak.

6.3 Die Bestimmung der Durchbruchskapazität.

Wir beluden die Austauschersäulen bis zum Durchbruch mit Y_2O_3 -Lösung und spülten dann gründlich mit destilliertem Wasser. Das auf dem Austauscher fixierte Yttrium wurde mit Nitrilotriessigsäure-Lösung eluiert, mit Oxalsäure ausgefällt, geglüht und ausgewogen.

6.4 Ergebnisse.

In den folgenden Versuchen prüften wir die Abhängigkeit der Durchbruchskapazität des Lewatit S 100 von:

6.4.1 der Konzentration der Y_2O_3 -Lösung,

6.4.2 der Tropfgeschwindigkeit der Austauschersäule,

6.4.3 dem pH der Versuchslösung,

6.4.4 dem Gehalt an zugesetztem NH_4Cl .

6.4.1 Tropfgeschwindigkeit : 2 ccm/min,
pH : 4,
Gehalt an zugesetztem NH_4Cl : 0.

T a b e l l e 47.

Konzentration an Y_2O_3 g/l	Durchbruchskapazität g
7,5	4,9291
15,0	4,6495
30,0	3,9914
60,0	3,2546

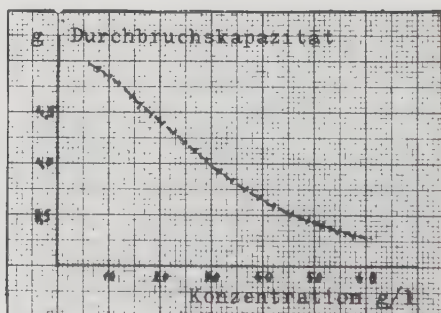


Abb. 44

Die Abhängigkeit der Durchbruchskapazität von der Konzentration.

6.4.2 Konzentration : 20 g/l,
pH : 1,
Gehalt an zugesetztem NH_4Cl : 0.

T a b e l l e 48.

Tropfgeschwindigkeit ccm/min	Durchbruchskapazität g
0,7	2,4794
2,0	2,0683
6,0	1,8517
10,0	1,7878

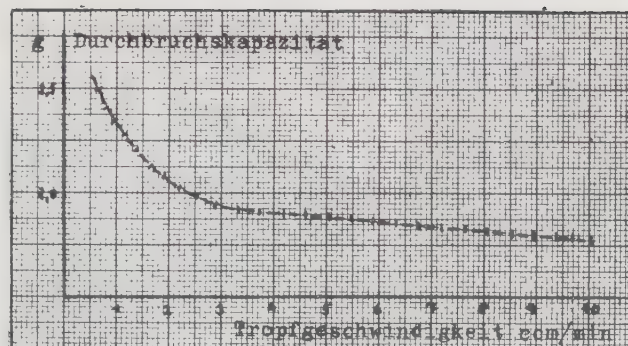


Abb. 45

Die Abhängigkeit der Durchbruchskapazität von der Tropfgeschwindigkeit.

6.4.3

Konzentration : 20 g/l,

Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min,

Gehalt an zugesetztem NH_4Cl : 0.

Tabelle 49.

pH	Durchbruchsvolumen g
0,03	1,1622
1,0	3,9322
2,0	3,9996
3,0	4,0171
4,0	4,1152

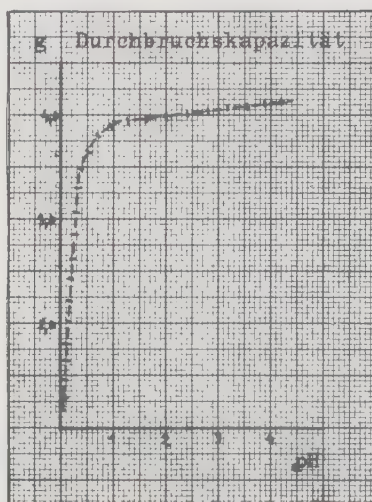


Abb. 46

Die Abhängigkeit der Durchbruchskapazität vom pH.

6.4.4

Konzentration : 20 g/l,

Tropfgeschwindigkeit : 2 ccm/min,

pH : 2.

T a b e l l e 50.

Gehalt an NH_4Cl g/l	Durchbruchsvolumen g
0,0	4,0910
25,0	2,9273
50,0	2,2038
100,0	1,9490

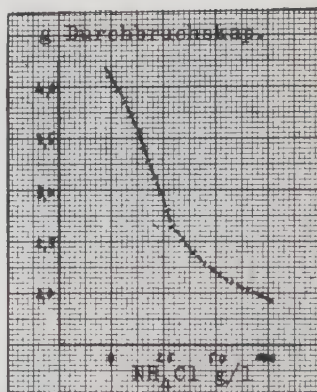


Abb. 47

Die Abhängigkeit der Durchbruchskap. vom NH_4 -Gehalt.

7. Die Verteilung von Seltenen Erden auf Austauschersäulen.

7.1 Aufbau der Versuchsanordnung.

In Glasrohre, wie sie in 7.1 beschrieben sind, füllten wir Austauscher in mehreren, gleichgroßen Portionen, die durch Glaswolle von einander getrennt waren. Im Versuch 7.4.5 schalteten wir vier dieser Rohre hintereinander. (Abb. 48)



Abb. 48

7.2 Die Bereitung der Versuchslösung.

2 %-ige Lösungen von Seltenerden-Oxyden wurden analog 6.2 bereitet und auf pH 3 eingestellt.

7.3 Die Bestimmung der Zonen.

Die bis zum Durchbruch beladenen Austauschersäulen wurden mit destilliertem Wasser gespült. In den Versuchen 7.4.1 bis 7.4.4 füllten wir den beladenen Austauscher der einzelnen Zonen jeweils in kleinere Rohre und eluierten dann mit Nitrilotriessigsäure-Lösung. Aus diesen Lösungen fällten wir dann die Seltenen Erden mit Oxalsäure und glühten sie. Während wir in den Versuchen 7.4.1 und 7.4.2 nur das Gewicht an Seltenen Erden der einzelnen Zonen bestimmten, untersuchten wir in 7.4.3 und 7.4.4 auch die Zusammensetzung der in den Zonen fixierten Gemische.

In Versuch 7.4.5 streckten wir das Seltenerden-Band mit Nitrilotriessigsäure-Lösung und bestimmten dann die Zusammensetzung der Gemische der Zonen.

7.4 Ergebnisse.

Wir untersuchten die Verteilung von

7.4.1 Yttrium

7.4.2 Ytterbium

7.4.3 einem Gemisch der Zusammensetzung 60,0 % Nd und
40,0 % Yb,

7.4.4 einem anderen von 42,0 % Y, 3,0 % Gd, 52,0 % Sm und
13,0 % Nd.

Das Gemisch von 7.4.4 streckten wir unter 7.4.5 mit Nitrilotriessigsäure-Lösung.

Der pH bei der Beladung betrug 3, die Tropfgeschwindigkeit 2 ccm/min.

Die Spreizung des Erdenbandes erfolgte mit einer 1 %-igen Lösung der Nitrilotriessigsäure vom pH 6 bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 ccm/min.

- 7.4.1 Zahl der Zonen: 7,
Austauschergewicht der Zonen: 5 g.

T a b e l l e 51.

Zone Nr.:	Gehalt an Y_2O_3 mg	Zone Nr.:	Gehalt an Y_2O_3 mg
1	608,4	5	531,5
2	618,2	6	508,2
3	507,9	7	371,1
4	582,3		

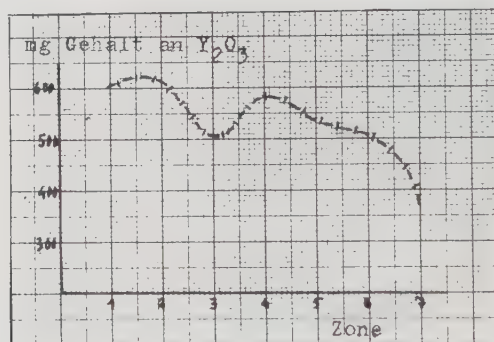


Abb. 49

Die Verteilung von Yttrium auf einer Austauschersäule.

- 7.4.2 Zahl der Zonen: 6,
Austauschergewicht der Zonen: 7g.

T a b e l l e 52.

Zone Nr.:	Gehalt an Yb_2O_3 g	Zone Nr.:	Gehalt an Yb_2O_3 g
1	1,3391	4	1,2119
2	1,2482	5	1,2514
3	1,1667	6	1,1339

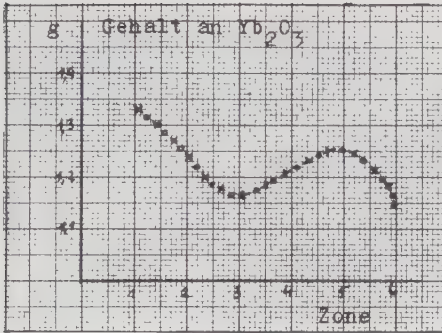


Abb. 50

Die Verteilung von Ytterbium auf einer Austauschersäule.

7.4.3 Zahl der Zonen : 7,
Gewicht der Zonen : 5 g.

T a b e l l e 53.

Zone Nr.:	Gehalt an S.E. g	Zusammensetzung	
		Mol-% Yb	Mol-% Nd
1	0,679	23,0	77,0
2	0,671	25,0	75,0
3	0,731	27,0	73,0
4	0,726	30,0	70,0
5	0,698	36,0	64,0
6	0,731	49,0	51,0
7	0,721	68,0	32,0

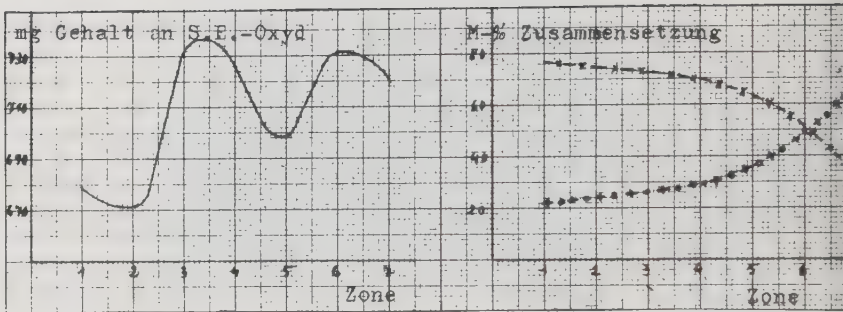


Abb. 51

Die Verteilung von Nd/Yb auf einer Austauschersäule.

7.4.4 Zahl der Zonen: 7,
Gewicht der Zonen 5 g.

Tabelle 54.

Zone	Gehalt an S.E.		Zusammensetzung		
Nr.:	mg	M-% Y	M-% Gd	M-% Sm	M-% Nd
1	742,6	—	—	2,5	97,5
2	718,6	23,0	4,0	56,0	17,0
3	719,7	32,0	4,0	52,0	12,0
4	814,0	36,0	4,0	49,0	11,0
5	757,1	54,0	4,0	37,0	5,0
6	543,3	73,5	1,5	25,0	—
7	266,7	78,5	1,0	20,5	—

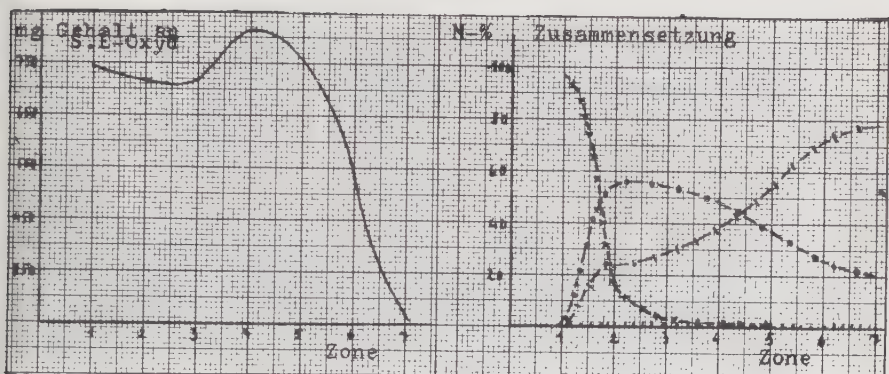


Abb. 52

Die Verteilung von Y/Gd/Sm/Nd auf einer Austauschersäule.

7.4.5 Zahl der vorgelegten Zonen : 28,
Gewicht der Zonen : 5 g.

Tabelle 55.

Zone Nr.:	Zusammensetzung			
	Mol-% Y	Mol-% Gd	Mol-% Sm	Mol-% Nd
1	-	-	-	-
2	-	-	2,0	98,0
3	3,5	0,5	55,0	41,0
4	7,0	1,0	88,0	4,0
5	13,0	1,0	86,0	-
6	17,0	2,0	81,0	-
7	23,0	2,0	75,0	-
8	27,0	2,0	71,0	-
9	33,5	2,5	64,0	-
10	40,5	2,5	57,0	-
11	44,0	3,0	53,0	-
12	45,0	3,5	51,5	-
13	48,0	3,5	48,5	-
14	56,0	3,5	40,5	-
15	65,0	3,5	31,5	-
16	71,0	4,0	25,0	-
17	77,0	4,0	19,0	-
18	80,0	4,0	16,0	-

Zone Nr.:	Zusammensetzung			
	Mol-% Y	Mol-% Gd	Mol-% Sm	Mol-% Nd
19	89,0	4,0	7,0	-
20	91,0	4,5	4,5	-
21	92,0	6,0	2,0	-
22	91,5	8,0	0,5	-
23	81,0	19,0	-	-
24	-	-	-	-

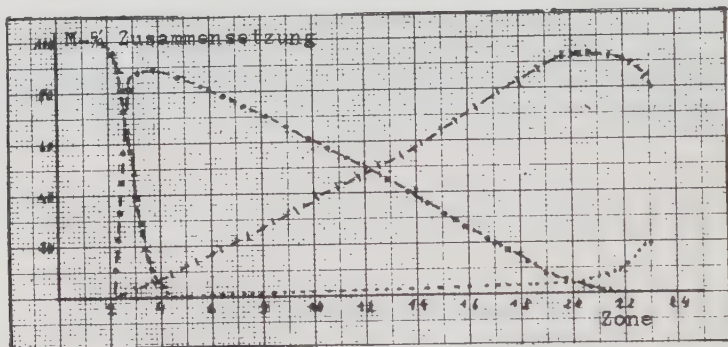


Abb. 53

Die Spreizung des Seltenerden-Bandes durch Nitrilotriessigsäure.

8. Die Anreicherung Seltener Erden bei der Beladung von Ionenaustauschersäulen.

8.1 Aufbau der Versuchsanordnung.

Ein Glasrohr wie in 6.1 wurde mit Austauscher gefüllt, dabei betrug die Austauschermenge in den Versuchen 8.4.1 bis 8.4.7 45 g. In Versuch 8.4.8 füllten wir verschieden hohe Austauschersäulen in diese Rohre.

8.2 Die Bereitung der Versuchslösungen.

Die Lösungen wurden wie in 6.2 hergestellt.

8.3 Die Bestimmung der Anreicherung.

Wir beluden die Austauschersäulen in den Versuchen 8.4.1 und 8.4.3 bis 8.4.8 bis zum Durchbruch der Seltenen Erden und beschickten sie dann mit weiteren 50 ccm dieser Lösung. Das im Überschuß enthaltene Gemisch untersuchten wir auf seine Zusammensetzung.

Im Versuch 8.4.2 betrug der Überschuß $1/3$ des Beladungsvolumens. Dieser Lösung entnahmen wir 20 ccm zur Analyse. Mit dem Rest beschickten wir erneut die Säule. Nach dreimaligem und zehnmalem Durchlauf wurden jeweils weitere Proben entnommen.

8.4 Ergebnisse.

Im einzelnen untersuchten wir die Anreicherung bei
8.4.1 Verwendung von Gemischen verschiedener Seltener Erden,
8.4.2 wiederholtem Durchlauf des Überschusses,
8.4.3 Veränderung der Konzentration der Beladungslösung,
8.4.4 Veränderung der Tropfgeschwindigkeit der Säulen,
8.4.5 Veränderung des pH der Versuchslösung,
8.4.6 Veränderung der Zusammensetzung eines Gemisches,
8.4.7 Austauschern in verschiedenen Metallstadien,
8.4.8 Änderung der Höhe der Austauschersäule.

8.4.1 Konzentration der Versuchslösungen : 20 g/l,
Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min,
pH : 3.

T a b e l l e 56.

Zusammensetzung d. Beladungsl. Mol-%		Zusammensetzung d. Übersch. Mol-%	
Cp: 52, Yb : 48,		Cp : 55, Yb : 45.	
Tm: 49, Er : 51,		Tm : 57, Er : 43.	
Er: 50, Ho : 45, Dy : 5,		Er : 58, Ho : 40, Dy : 2.	
Er: 3, Ho : 44, Dy : 53,		Er : 4, Ho : 50, Dy : 46.	

Zusammensetzung d. Beladungsl. Mol-%	Zusammensetzung d. Übersch. Mol-%
Y: 31, Gd: 4, Sm: 52, Nd: 13, Sm: 53, Nd: 47, Nd: 49, Pr: 51, Pr: 45, Ce: 55, Ce: 49, La: 51,	Y: 82, Gd: 4, Sm: 13, Nd: 1. Sm: 63, Nd: 37. Nd: 54, Pr: 46. Pr: 50, Ce: 50. Ce: 51, La: 49.

8.4.2 Konzentration der Beladungslösung: 20 g/l,
Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min,
pH: 3.

T a b e l l e 57.

Zusammensetzung d. Beladungsl.: 60 M-% Nd, 40 M-% Yb,
Zusammensetzung d. 1. Durchl. : 2 M-% Nd, 98 M-% Yb,
Zusammensetzung d. 3. Durchl. : 39 M-% Nd, 61 M-% Yb,
Zusammensetzung d. 10. Durchl. : 47 M-% Nd, 53 M-% Yb.
Die Elution der Säule lieferte ein Gemisch von
64 M-% Nd, 36 M-% Yb.

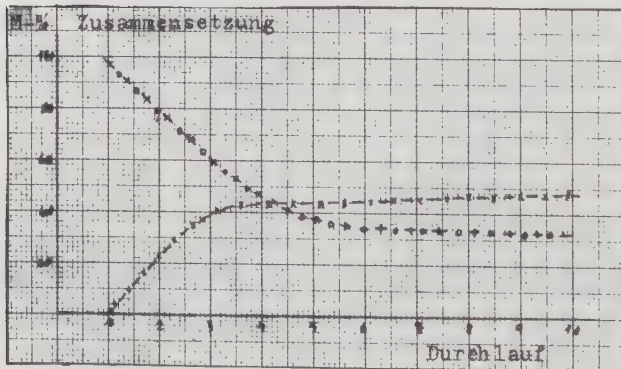


Abb. 54

Die Zusammensetzung des Überschusses bei mehr-
fachem Durchlauf.

8.4.3 Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min,
 pH: 4,
 Versuchsgemisch: Y: 32,5 M-%, Sm: 15,5 M-%,
 Nd: 52,0 M-%.

T a b e l l e 58.

Konz.d.Lösung v. S.E.-Oxyd g/l	Zusammensetzung d. Überschusses		
	M-% Y	M-% Sm	M-% Nd
5,0	92,0	2,0	6,0
10,0	75,5	6,5	18,0
50,0	49,0	9,5	41,5
100,0	44,0	10,0	46,0

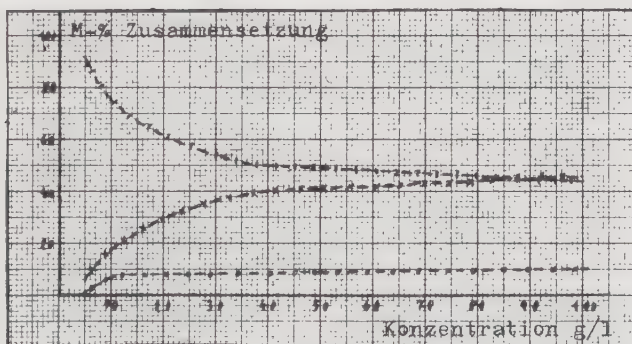


Abb. 55

Die Abhängigkeit des Trenneffektes bei der Beladung von der Konzentration.

8.4.4 Konzentration der Beladungslösung: 20 g/l,
 pH: 3,
 Versuchsgemisch: wie 8.4.3

T a b e l l e 59.

Tropfgeschw. ccm/min	Zusammensetzung des Überschusses		
	M-% Y	M-% Sm	M-% Nd
1,0	56,0	10,5	33,5
6,0	54,0	9,0	37,0
10,0	46,0	10,0	44,0

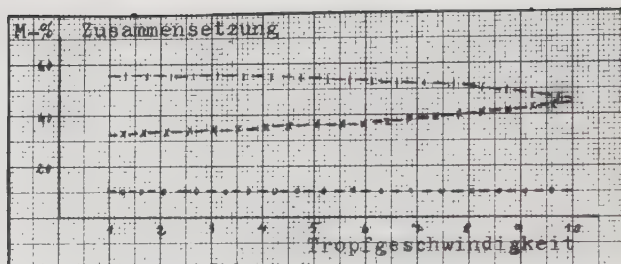


Abb. 56

Die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Tropfgeschw.

8.4.5 Konzentration der Beladungslösung: 20 g/l,
Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min,
Versuchsgemisch: wie 8.4.3.

Tabelle 60.

pH	Zusammensetzung des Überschusses		
	M-% Y	M-% Sm	M-% Nd
0,5	56,0	10,0	34,0
4,5	62,5	9,0	28,5

8.4.6 Konzentration der Beladungslösung: 20 g/l,
Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min,
pH: 2.

Tabelle 61.

Zusammensetzung d. Beladungsl.			Zusammensetzung d. Übersch.		
M-% Y	M-% Sm	M-% Nd	M-% Y	M-% Sm	M-% Nd
46	43	11	81	19	-
18	49	33	46	38	16
21	21	58	45	18	37
11	8	81	22	9	69

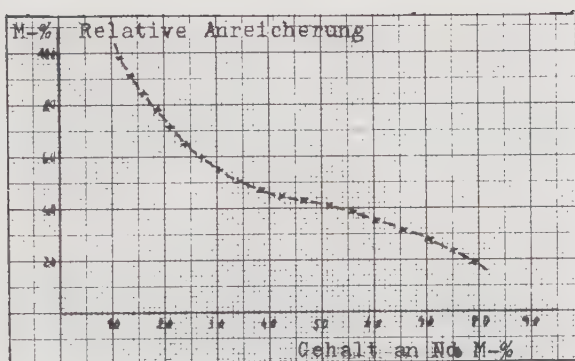


Abb. 57

Die relative Anreicherung von Nd bei verschiedenen Ausgangsgemischen.

8.4.7 Konzentration der Beladungslösung: 20 g/l,
Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min,
pH: 2.

T a b e l l e 62.

Versuchsgemisch: wie 8.4.3.

Stadium d. Entwicklersäule	Zusammensetzung d.Übersch.		
	M-% Y	M-% Sm	M-% Nd
Cu ⁺²	55,0	10,0	35,0
Ni ⁺²	57,0	9,0	34,0
Fe ⁺³	54,5	9,5	36,0
Zn ⁺²	56,0	9,5	34,5
Na ⁺	54,0	9,5	36,5

8.4.8 Konzentration der Beladungslösung: 20 g/l,
Tropfgeschwindigkeit: 2 ccm/min
pH: 2,
Zusammensetzung des Versuchsgemisches:
Y: 45,0 M-%, Sm: 3,0 M-%, Nd: 52,0 M-%.

Tabelle 63.

Höhe d. Austauschersäule cm	Zusammensetzung d. Übersch.		
	M-% Y	M-% Sm	M-% Nd
40	56,0	2,5	41,5
80	60,5	2,0	37,5
120	68,5	1,5	30,0

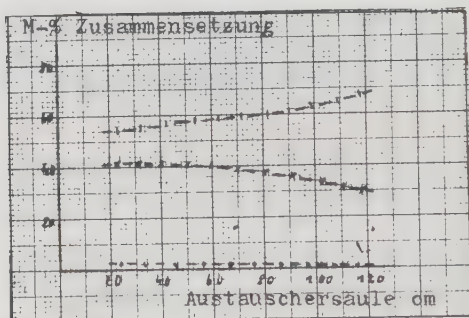


Abb. 58

Die Abhängigkeit des Trenneffektes von
der Höhe der Austauschersäule.

9. Die Affinitätskonstanten einiger zweiwertiger Metallionen und Seltener Erden für Lewatit S 100.

9.1 Die Abhängigkeit der Kapazität von Lewatit S 100 von der Korngröße.

9.1.1 Beschreibung der Versuchsanordnung.

Mit Hilfe von Normalsieben teilten wir den im Handel befindlichen Ionenaustauscher in Fraktionen verschiedener Korndurchmesser. Die einzelnen Fraktionen trockneten wir 10 Stunden im Trockenschrank bei 50°C. Jeweils etwa 7 g füllten wir in kleine Austauschersäulen und beluden sie mit einer etwa 0,1 m CuSO₄-Lösung. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 1 cm/min.

Die zuerst ausfließenden 100 ccm der Lösung waren farblos und frei von CuSO_4 . Den Rest fingen wir auf, vereinigten ihn mit dem Spülwasser und bestimmten jodometrisch den Kupfergehalt. In einem weiteren Versuch bestimmten wir das Kupfer elektrolytisch und kamen zu den gleichen Resultaten.

9.1.2 Tabelle 64.

Vorgelegtes Cu: 1,5828 g.

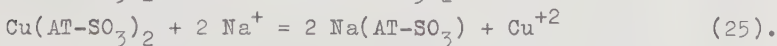
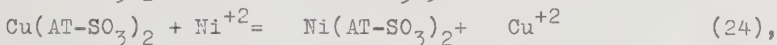
Korndurchm. mm	Austauscher g	Zurückerrh. mg	Cu Aufgenommenes Cu mg(ges.)mg(pro g Aust.)	
0,75 - 0,60	7,0638	659,2	923,6	130,7
0,60 - 0,50	6,9891	669,0	913,8	130,7
0,50 - 0,40	6,9638	677,2	905,6	130,1
0,40 - 0,20	7,1297	655,0	927,8	130,1

9.2 Die Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen $\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2$ und Metallionen.

9.2.1 Die Durchführung des Versuches.

Proben des Cu-Austauschers mit jeweils einem Cu-Gehalt von $0,75 \cdot 10^{-3}$ g-Atomen wurden mit 50 ccm der entsprechenden Nitratlösungen vom pH 4 versetzt und 3 Stunden lang gerührt. Nach 12-stündigem Stehen pipettierten wir 25 ccm der Versuchslösung ab und bestimmten die Konzentration an freien Cu^{+2} -Ionen. Die oben genannte Austauschermenge setzten wir mit 50 ccm $3 \cdot 10^{-2}$ m NaNO_3 -Lösung, 50 ccm $1,5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung zweiwertiger und 50 ccm $1 \cdot 10^{-3}$ m Lösung dreiwertiger Metallionen ins Gleichgewicht.

Es stellten sich dabei folgende Gleichgewichte ein:



9.2.2 Ergebnisse.

T a b e l l e 65.

Me-Ion	$\text{Cu}^{+2} \cdot 10^3$ g-At/l (Lsg.)	Me(Lsg.) %	Me(Aust.) %	Me(Aust.)/Me(Lsg.)
Ca^{+2}	7,630	49,13	50,87	1,04
Na^{+}	2,762	81,59	18,41	0,23
Zn^{+2}	6,702	55,32	44,68	0,81
Cd^{+2}	6,814	54,57	45,43	0,83
Pb^{+2}	8,902	40,65	59,35	1,46
Mg^{+2}	6,004	59,97	40,03	0,67
Er^{+3}	10,964	26,90	73,10	2,72
Y^{+}	11,132	25,78	74,22	2,88

Me(Lsg.) = Konzentration der Metallionen in Lösung in
Prozenten der Gesamtkonzentration Me_G .

Me(Aust.) = Konzentration am Austauscher in Prozenten von Me_G .

9.3 Die Affinitätskonstanten der Metallionen zu $\text{Cu(AT-SO}_3)_2$.

Als Maß der Affinität der Metallionen zum Austauscher im Cu-Stadium können die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 26, 27, 28 betrachtet werden. Sie sollen aus diesem Grunde als Affinitätskonstanten K_{Aff} bezeichnet werden.

$$K_{\text{Aff}}(\text{E-Cu}) = \frac{(\text{E(AT-SO}_3)_3)^2 \cdot (\text{Cu}^{+2})^3}{(\text{Cu(AT-SO}_3)_2)^3 \cdot (\text{E}^{+3})^2} \quad (26),$$

$$K_{\text{Aff}}(\text{Ni-Cu}) = \frac{(\text{Ni(AT-SO}_3)_2) \cdot (\text{Cu}^{+2})}{(\text{Cu(AT-SO}_3)_2) \cdot (\text{Ni}^{+2})} \quad (27),$$

$$K_{\text{Aff}}(\text{Na-Cu}) = \frac{(\text{Na(AT-SO}_3)_2)^2 \cdot (\text{Cu}^{+2})}{(\text{Cu(AT-SO}_3)_2) \cdot (\text{Na}^{+})^2} \quad (28).$$

In den Versuchen lagen folgende Konzentrationen vor:

$$\text{Cu}_G = 0,75 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 1,5 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}),$$

$$\text{E}_G = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 1,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}),$$

$$\text{Ni}_G = 0,75 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 1,5 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}),$$

$$\text{Na}_G = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 3,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}),$$

$$(\text{AT-SO}_3)_G = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 3,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}).$$

Die ermittelte Konzentration des Kupfers in Lösung gestattet nun mit Hilfe der folgenden Beziehungen die Berechnung der übrigen Konzentrationen und damit der Affinitätskonstanten.

$$(\text{Cu})_G = (\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2) + (\text{Cu}^{+2}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}) \quad (29),$$

$$(\text{E})_G = (\text{E}(\text{AT-SO}_3)_3) + (\text{E}^{+3}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}) \quad (30a),$$

$$(\text{Ni})_G = (\text{Ni}(\text{AT-SO}_3)_2) + (\text{Ni}^{+2}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}) \quad (30b),$$

$$(\text{Na})_G = (\text{Na}(\text{AT-SO}_3)) + (\text{Na}^+) = 3,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}) \quad (30c),$$

$$\begin{aligned} (\text{AT-SO}_3) &= 3 (\text{E}(\text{AT-SO}_3)_3) + 2 (\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2) = \\ &3,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}) \quad (31a), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{AT-SO}_3) &= 2 (\text{Ni}(\text{AT-SO}_3)_2) + 2 (\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2) = \\ &3,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}) \quad (31b), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{AT-SO}_3) &= (\text{Na}(\text{AT-SO}_3)) + 2 (\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2) = \\ &3,0 \cdot 10^{-2} \quad (\text{g-At/l}) \quad (31c). \end{aligned}$$

T a b e l l e 66.

Me-Ion	$\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2$ g-At/l ³	$\text{Me}(\text{AT-SO}_3)_x$ g-At/l ³	Me^{+x} g-At/l	$\log K_{\text{Aff}}(\text{Me-Cu})$
Ca^{+2}	7,370	7,630	7,370	+ 0,03
Na^{+}	12,238	5,524	24,476	- 1,94
Zn^{+2}	8,298	6,702	8,298	- 0,19
Cd^{+2}	8,186	6,814	8,186	- 0,16
Pb^{+2}	6,098	8,902	6,098	+ 0,33
Mg^{+2}	8,996	6,004	8,996	- 0,35
Er^{+3}	4,036	7,310	2,690	+ 2,18
Y^{+3}	3,868	7,422	2,578	+ 2,28

9.4 Die Affinitätskonstanten der Metallionen zu $\text{Na}(\text{AT-SO}_3)$.

Da wir in den vorhergehenden Versuchen Na-Austauscher verwendeten, sollen auch die Affinitätskonstanten für den Austausch Me-Na berechnet werden. Man erhält sie nach folgenden Gleichungen für dreiwertige Metallionen:

$$\begin{aligned} K_{\text{Aff}}(\text{E-Cu}) &= \frac{(\text{E}(\text{AT-SO}_3)_3)^2 \cdot (\text{Cu}^{+2})^3 \cdot (\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2)^3 \cdot (\text{Na}^+)^6}{(\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2)^3 \cdot (\text{E}^{+3}) \cdot (\text{Na}(\text{AT-SO}_3))^6 \cdot (\text{Cu}^{+2})^3} \end{aligned}$$

$$K_{\text{Aff}}(\text{E-Na}) = \frac{K_{\text{Aff}}(\text{E-Na})}{K_{\text{Aff}}(\text{Na-Cu})} \quad (32),$$

für zweiwertige Metallionen:

$$\frac{K_{\text{Aff}}(\text{Ni-Cu})}{K_{\text{Aff}}(\text{Na-Cu})} = \frac{(\text{Ni}(\text{AT-SO}_3)_2) \cdot (\text{Cu}^{+2}) \cdot (\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2) \cdot (\text{Na}^+)^2}{(\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2) \cdot (\text{Ni}^{+2}) \cdot (\text{Na}(\text{AT-SO}_3))^2 \cdot (\text{Cu}^{+2})}$$

$$K_{\text{Aff}}(\text{Ni-Na}) = \frac{K_{\text{Aff}}(\text{Ni-Cu})}{K_{\text{Aff}}(\text{Na-Cu})} \quad (33).$$

T a b e l l e 67.

Me-Ion	$\log K_{\text{Aff}}(\text{Me-Na})$
Mg ⁺²	1,59
Zn ⁺²	1,75
Cd ⁺²	1,78
Cu ⁺²	1,94
Ca ⁺²	1,97
Pb ⁺²	2,27
Er ⁺³	4,00
Y ⁺³	4,05

10. Diskussion der Ergebnisse.

Trotz mehrerer Ansätze gelang es noch nicht, eine exakte Theorie für durchströmte Austauscherpäckungen, wie sie bei uns vorliegen, aufzustellen. Es gelingt nur, günstige Betriebsbedingungen näherungsweise zu berechnen, wenn man zu großen Vereinfachungen greift. Aus diesem Grunde wollen wir uns bei der Diskussion der vorliegenden Befunde auf qualitative Aussagen beschränken.

10.1 Die Bedeutung von Korngröße, Konzentration der Lösung, Tropfgeschwindigkeit, pH und Gehalt an NH_4Cl für die Kapazität des Ionenaustauschers Lewatit S 100.

Die Kapazität eines Ionenaustauschers ist ein Maß für das Aufnahmevermögen von austauschfähigen Gegenionen. Wir unterscheiden nun zwischen der Gesamtkapazität, welche die Gesamtmenge an austauschbaren Ionen angibt, und der nutzbaren Kapazität, die die Menge an austauschbaren Gegenionen bei den jeweiligen Betriebsbedingungen angibt. Die bei uns gemessene Durchbruchskapazität stellt einen Fall von nutzbarer Kapazität dar. Man versteht darunter das Aufnahmevermögen eines in Säulen befindlichen Austauschers für Ionen der Beladungslösung bis zu deren Durchbruch am unteren Ende der Säulen. Während die Gesamtkapazität eine Materialkonstante darstellt, kann man die Durchbruchskapazität nur für streng festgelegte Arbeitsbedingungen angeben. Sie ist stets niedriger als die Gesamtkapazität.

Die Durchbruchskapazität von Lewatit S 100 für eine Yttriumchlorid-Lösung hängt bei gegebenen Säulendimensionen, wie unsere Versuche zeigen, von der Konzentration der Beladungslösung, der Tropfgeschwindigkeit bei der Beladung, vom pH und vom Gehalt an Ammoniumionen ab.

Bei der Beladung beschickten wir unsere Austauschersäulen von oben mit der Versuchslösung. Der Austauscher befindet sich im Na-Stadium. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein:



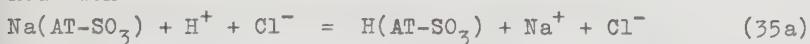
Dieses liegt auf der rechten Seite. Schon für Cu-Austauscher und Yttrium beträgt nach Tabelle 65 der Verteilungskoeffizient 2,88. Für Austauscher im Na-Stadium wird dieses Verhältnis weit größer. Das heißt aber, daß das Yttrium den größten Teil des Natriums vom Austauscher verdrängt. Bei dynamischen Verhältnissen, wie sie ja bei einer Beladung von Austauschersäulen vorliegen, ist jedes Volumenelement der Beladungslösung nur eine bestimmte Zeit mit einer Austauscherschicht in Berührung. Diese Zeit reicht nicht für die Einstellung des Gleichgewichtes. Man erhält also primär kleinere Verteilungskoeffizienten. Durch die dauernde Beschickung mit neuer Lösung stellen sich stets neue Gleichgewichte ein, die am Säulenkopf schließlich zur fast vollständigen Verdrängung des Natriums führen, zumal Natrium eine weit geringere Affinität zum Austauscher besitzt als Yttrium. Zwischen dem oberen Ende der Säule im Y-Stadium und dem unteren im Na-Stadium bildet sich also eine Übergangszone aus, deren Breite vom Verhältnis Austauschgeschwindigkeit/ Wanderungsgeschwindigkeit der Front abhängt. Beim Durchbruch des Yttriums befindet sich diese Zone am unteren Ende der Säule. Sie bestimmt die Durchbruchskapazität. Eine Erhöhung der Konzentration der Beladungslösung und eine Vergrößerung der Tropfgeschwindigkeit verursachen eine schnellere Wanderung der Yttriumfront und damit eine geringere Durchbruchskapazität. Wie Tabelle 47 und Tabelle 48 zeigen, stimmen unsere Überlegungen mit der Praxis überein. Im Einzelnen bewirken nach Abb. 45 relativ geringe Änderungen kleiner Tropfgeschwindigkeiten große Änderungen der Durchbruchskapazität. Bei größeren Tropfgeschwindigkeiten verringern sich die Kapazitätsunterschiede. Der Verlauf der Durchbruchskapazitäten, bezogen auf verschiedene Konzentrationen der Beladungslösung, erweist sich im Gebiet zwischen Konzentrationen von 10 g/l und 50 g/l als etwa linear (Abbildung 44). Bei sehr großen

Konzentrationen strebt die Kurve einem Minimalwert zu, Konzentrationsänderungen bewirken nur geringe Veränderungen der Durchbruchskapazität. Bei kleinen Konzentrationen dürfte sich eine Waagrechte ergeben, das heißt, die Übergangszone verschwindet. Eine weitere Verminderung der Konzentration würde dann keine Änderung der Kapazität hervorrufen. Diese Unabhängigkeit sollte auch bei sehr kleinen Tropfgeschwindigkeiten erreicht werden.

Wie W.C.Bastian⁷³⁾, C.Lapidus⁷⁴⁾, E.Glueckauf⁷⁵⁾ und C.Merriam⁷⁶⁾ feststellten, macht sich bei geringer Wanderungsgeschwindigkeit eine Diffusion in Richtung der Säulenachse bemerkbar, die die Front verwischt. Dieser Störung wirkt jedoch die große Selektivität von Lewatit S 100 entgegen, so daß dieselbe gering bleibt.

Nach Abb. 46 und 47 hängt die Durchbruchskapazität für Yttrium auch von der Konzentration etwaiger anderer in der Lösung befindlicher Kationen ab, obwohl diese als einwertige Ionen im Vergleich zu Yttrium weit geringere Affinitäten zum Austauscher besitzen. So verursacht eine Erhöhung des NH_4 -Gehaltes vor allem im Gebiet geringer zugesetzter Mengen einen starken Abfall der Kapazität, bei höheren Konzentrationen dagegen treten nur kleine Änderungen auf. Der Einfluß des pH macht sich erst im stark sauren bemerkbar. Dies ist eine Eigenschaft aller stark sauren Ionenaustauscher. So beträgt die Zunahme der Kapazität bei Erhöhung des pH von 1 auf 4 nur 4,5 %. Erniedrigen wir aber den pH unter 1, dann erfolgt ein steiler Abfall der Durchbruchskapazität.

Der Einfluß der H^+ und NH_4^+ dürfte jedoch eher vom Verhältnis der Konzentrationen als vom Absolutwert des Zusatzes abhängen. Zur Erklärung könnte man die Abhängigkeit der Affinität von der Aktivität heranziehen.⁷⁷⁾ Es gilt für die Reaktion:



$$\mathcal{A} = \underline{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Na(AT-SO}_3\text{)}}}{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{H(AT-SO}_3\text{)}}} \quad (35b).$$

Die zugesetzten Ionen haben zwar im Vergleich zu Yttrium eine geringere Grundreaktionsaffinität, ihre Reaktionsaffinität jedoch wächst mit steigender Konzentration, so daß sie sich bei hoher Konzentration der des Yttriums nähert. Das würde also bedeuten, daß die Festionen des Austauschers nur zum Teil durch Yttrium abgesättigt sind, während H^+ und NH_4^+ die anderen Stellen einnehmen. Es ist denkbar, daß sich auch hier am oberen Ende der Austauschersäule eine allmähliche Verdrängung dieser Ionen vollzieht, die ebenfalls zu einer Übergangszone führt.

Daneben hängt die Durchbruchkapazität aber auch noch von anderen Umständen ab, die jedoch für die bei uns durchgeführten Trennungen Seltener Erden weniger Bedeutung haben. So wurde bei Austauschern mit Gelstruktur eine Abhängigkeit von der Vernetzung der Matrix und der Versuchstemperatur festgestellt.^{31), 34), 78), 86)} Auch der Einfluß der Säulendimensionen wurde untersucht.^{78), 79), 80), 81)}

Der von uns verwendete Austauscher erweist sich als Gel, da die Kapazität unabhängig von der Korngröße ist. Die mit Hilfe von Normalsieben gewonnenen Fraktionen vom Durchmesser 0,75-0,60 mm, 0,60-0,50 mm, 0,50-0,40 mm und 0,40-0,20 mm hatten für Kupfer innerhalb der Versuchsgenauigkeit die gleiche Kapazität pro g Austauscher. Sie betrug $130,4 \pm 0,3$ mg im Mittel.

Da Lewatit ein elastisches, räumliches Netzwerk von Kohlenwasserstoffketten darstellt, an dem $-SO_3Na$ -Gruppen verankert sind, kann der Austauscher quellen. Damit wird die Differenz der Oberflächen gleicher Mengen verschiedener Korngröße für die Kapazität bedeutungslos, da sie ja nur ein geringer Bruchteil der Gesamtoberfläche ist.

10.2 Die Verteilung Seltener Erden auf Austauschersäulen.

Wie unsere Versuche zeigen, erfolgt die Verteilung einer Seltenen Erde auf Austauschersäulen in Form von Zonen verschiedener Kapazität. Dieser Effekt bleibt auch bei einer

Veränderung der Zonengewichte erhalten. So beluden wir im ersten Versuch (Tab.49) eine Austauschersäule, die in 7 Zonen zu je 5 g unterteilt war mit Yttriumchlorid-Lösung, im zweiten (Tab.50) eine solche von 6 Zonen zu je 7 g mit Ytterbium. Die dazugehörigen Abbildungen 49 und 50 besitzen einen ähnlichen Verlauf. Am oberen und am unteren Ende der Säulen befinden sich jeweils Kapazitätsmaxima. Der Abfall des unteren Maximums kann mit Hilfe der oben genannten Übergangszone erklärt werden. Er hängt also von der Konzentration der Beladungslösung, der Tropfgeschwindigkeit und von der Beladungsmenge ab. Eigentlich wäre, abgesehen vom Abfall am unteren Ende der Säule, eine gleichmäßige Verteilung zu erwarten, da die Zonen mit der gleichen Lösung und unter den gleichen Versuchsbedingungen beschickt werden. Es sollte am oberen Ende schließlich Sättigung des Austauschers eintreten. Die Abweichungen dürften von den unterschiedlichen Strömungsverhältnissen innerhalb der Säule verursacht werden.

Falls bei der Beladung von Austauschersäulen bereits eine Anreicherung auf Grund der wenn auch geringen Unterschiede der Affinität stattfindet, werden natürlich für Lösungen von Seltenerden-Gemischen verschiedene Zonengewichte erhalten. Sie sind eine Folge der verschiedenen Atomgewichte der Bestandteile. Die Abbildungen 51 und 52 zeigen, daß auch in solchen Fällen ähnliche Kurvenverläufe wie in den Abbildungen 49 und 50 auftreten. Die Analysen der in den einzelnen Zonen fixierten Gemische ergeben, daß tatsächlich eine weitgehende Ordnung der Bestandteile entsprechend ihren Affinitätskonstanten bei der Beladung stattfindet. Die Anreicherungsmaxima der Bestandteile großer Affinität liegen im Säulenkopf, die kleiner am unteren Ende.

Im Versuch 7.4.5 spreizten wir das bei der Beladung gebildete Erdenband des Versuches 7.4.4 mit Nitrilotriessigsäure. Ein Vergleich der Abbildungen 53 und 52 läßt die ordnende Wirkung des Komplexbildners erkennen. Die Maxima der Anreicherung sind schärfer ausgeprägt und liegen weiter

auseinander. Während bei der Beladung nur eine geringe Anreicherung von Gadolinium erfolgt, ist bei der Behandlung mit Nitrilotriessigsäure-Lösung eine deutliche Anreicherungsspitze am unteren Ende der Säule zu erkennen. Die Ursache liegt im komplementären Verlauf der Komplexstabilität zur Affinität; Seltene Erden geringer Affinität weisen eine große Komplexstabilität auf und umgekehrt. Die kleinen Affinitätsunterschiede werden also durch den Komplexbildner vergrößert.

Der Vergleich zeigt uns noch ein zweites. Das Erdenband kann bei einer Behandlung mit Nitrilotriessigsäure nicht beliebig gestreckt werden. Obwohl noch Austauschersonen im Na-Stadium vorhanden waren, enthielten nur 22 Zonen Seltene Erden. Diese Erscheinung ist von praktischer Bedeutung: Die Verbesserung einer Trennung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode durch zusätzliche Entwicklersäulen gelingt nur dann, wenn das Erdenband noch nicht gestreckt ist. Die Zahl der Entwicklersäulen sollte so gewählt werden, daß die Summe aller Säulenlängen der Länge des gestreckten Bandes entspricht. Zu dem gleichen Ergebnis kamen W.Noddack und W.Korneli⁵⁹⁾ bei anderen Versuchen.

10.3 Die Anreicherung Seltener Erden bei der Beladung von Ionenaustauschern und ihre Abhängigkeit von Tropfgeschwindigkeit, Gehalt der Erdenlösung, pH, Austauscherstadium und Höhe der Austauschersäulen.

Einfacher kann der Grad der Anreicherung durch eine Überschußbeladung festgestellt werden. Bei einer Bevorzugung von einzelnen Bestandteilen eines Gemisches durch den Austauscher erhält man in dem am Säulenende aufgefangenen Überschuß eine Anreicherung der anderen. Diese Änderung der Zusammensetzung kann als Maß für die Selektivität betrachtet werden.

Wir untersuchten eine Reihe von Seltenerden-Gemischen und fanden Anreicherungen der Bestandteile kleinerer Affinität zwischen 2 und 58 %. Gemische benachbarter Seltener Erden liefern auf Grund ihrer geringeren Affinitätsunterschiede naturgemäß schwächere Anreicherungen als weiter auseinanderliegende. So erhielten wir für Cp/Yb 3 %, Tm/Er 8 %, Er/Ho 8 %, Ho/Dy 6 %, Sm/Nd 10 %, Nd/Pr 5 %, Pr/Ce 5 % und Ce/La 2 %. Nd/Yb und Y/Sm dagegen ergaben Anreicherungen von 58 % und 50 %. Der Gehalt der untersuchten Gemische an den einzelnen Komponenten war verschieden. Wie weit nun die Zusammensetzung der Beladungslösung und die anderen Variablen den Trenneffekt beeinflussen, sollten die folgenden Versuche klären.

Den stärksten Einfluß übt die Konzentration der Beladungslösung aus. Abbildung 55 zeigt, daß bei kleinen Konzentrationen eine starke Anreicherung stattfindet. Relativ geringe Änderungen der Konzentration verursachen in diesem Gebiet bereits starke Unterschiede des Trenneffektes. Bei hohen Konzentrationen dagegen verläuft die Kurve flach, das heißt, Konzentrationsänderungen machen sich weniger bemerkbar.

Einen anderen Kurvenverlauf finden wir in Abbildung 56, welche die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Tropfgeschwindigkeit veranschaulicht. Während eine kleine Erhöhung geringer Tropfgeschwindigkeiten nur eine unbedeutende Verminderung der guten Anreicherung bewirkt, erhält man bei einer kleinen Erhöhung großer Tropfgeschwindigkeiten bedeutende Unterschiede der geringen Anreicherung.

Entscheidend für eine Trennung ist die Zahl der Austauschreaktionen. Diese hängt von der Dauer der Beladung ab. Bei großen Konzentrationen und Tropfgeschwindigkeiten erfolgt der Durchbruch der Seltenen Erden nach kürzerer Zeit als bei kleinen. Damit ist also auch die Zahl der Austauschreaktionen und die Anreicherung geringer. Bei sehr langsamer Beladung sollte eine Longitudinaldiffusion stattfinden, die den Trenneffekt verschlechtert. Sie bleibt jedoch wegen der großen Selektivität von Lewatit S 100 unbedeutend.

Die Anreicherung hängt auch vom pH der Beladungslösung ab. Bei pH 0,5 enthielt der aufgefangene Überschuß 56 % Y und 34 % Nd, bei pH 4,5 dagegen 63 % Y und 28 % Nd (Tab. 60), obwohl wir in beiden Fällen ein Gemisch von 32,5 % Y, 15,5 % Sm und 52,0 % Nd vorlegten. Zur Erklärung soll wieder die Zahl der Austauschreaktionen herangezogen werden. Eine Verkleinerung des pH erhöht die Zahl der durch Wasserstoff blockierten $-\text{SO}_3^-$ - Gruppen und stört den Austausch.

Die relative Anreicherung Seltener Erden am Austauscher, worunter wir die Abnahme des Bestandteils größerer Affinität im Überschuß, bezogen auf den Gehalt des Ausgangsgemisches in Prozent verstehen, ist bei Gemischen mit geringem Prozentgehalt des betreffenden Stoffes 100 %, wird jedoch bei solchen großen Gehalts klein (Abb. 57). Eine Erklärung kann mit Hilfe von Modellvorstellungen gegeben werden (Abschnitt 10.5).

Eine Änderung des Austauscherstadiums blieb ohne Einfluß auf den Trenneffekt. Diese Erscheinung könnte man sich so vorstellen, daß der Austauscher bei einer Änderung des Stadiums auf ein höheres oder tieferes Potential gebracht wird. Alle Affinitäten werden dadurch um den gleichen Betrag erhöht oder verkleinert. Die für den Trenneffekt entscheidenden Unterschiede bleiben in allen Fällen gleich.

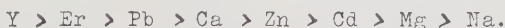
Schließlich ist der Trenneffekt auch noch eine Funktion der Höhe der Austauschersäule. Bei einer Austauscherhöhe von 40 cm beträgt die Yttrium-Anreicherung 11 %, bei 80 cm steigt sie auf 15,5 % und ist schließlich bei 120 cm 23 %.

Nach diesen Versuchen könnte man daran denken, mit Hilfe eines Kreisverfahrens den Bestandteil größerer Affinität aus dem Durchlauf zu beseitigen. Im Versuch 8.4.2 verwendeten wir dazu ein Gemisch von 60 % Nd und 40 % Yb. Wir beluden die Säule bis zum Durchbruch und beschickten sie dann zusätzlich mit einem Drittel des Beladungsvolumens, welches wir auffingen und nach Entnahme einer Probe, die 2 % Nd und 98 % Yb enthielt, erneut zur Beladung verwendeten. Die Zusammensetzung des dritten Durchlaufs betrug 39 % Nd und

61 % Yb, die des zehnten gar 47 % Nd und 53 % Yb. In der Abbildung 54 erkennt man, daß der Gehalt an Neodym und Ytterbium mit steigender Zahl der Durchläufe einem konstanten Wert zustrebt. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Eine Beseitigung des Neodyms aus dem Durchlauf ist also nicht möglich.

10.4 Die Affinitätskonstanten einiger zweiwertiger Metallionen und Seltener Erden für Lewatit S 100.

Eine Untersuchung der Verteilungsgleichgewichte zwischen Austauschern im Cu-Stadium und Metallionen ergab eine deutliche Abhängigkeit des Verteilungsgrads von der Wertigkeit. Unter dem Verteilungsgrad versteht man das Verhältnis Konzentration der Metallionen in Lösung in Prozenten der Gesamtkonzentration Me_G / Konzentration am Austauscher in Prozenten von Me_G . Während der Verteilungsgrad von Natrium als einwertiges Ion 0,22 beträgt, liegt er für die untersuchten zweiwertigen Ionen zwischen 0,67 und 1,44. Erbium und Yttrium als dreiwertige Ionen weisen einen solchen von 2,72 und 2,88 auf. Einen ähnlichen Verlauf zeigen auch die Affinitätskonstanten zu Cu-Austauscher:



Mit Hilfe der Affinitätskonstanten kann man nach der Beziehung

$$\underline{a} = RT \ln K_{Aff} \quad (36)$$

zu den Grundreaktionsaffinitäten gelangen⁷⁷⁾.

Betrachten wir nun die Affinitätskonstanten der zweiwertigen Metallionen, so finden wir einen verhältnismäßig hohen Wert für Blei. Er dürfte auf Ionenpaarbildung zurückzuführen sein. Entsprechend der Schwerlöslichkeit von $PbSO_4$ dürfte auch Pb^{+2} mit $-SO_3^-$ - Gruppen eine stabilere Verbindung als die anderen Ionen geben. Diese Vermutung wird durch die an zweiter Stelle stehende Affinitätskonstante des Ca^{+2} bestärkt.

Ein Vergleich mit den von W.Noddack und G.Oertel⁵⁷⁾ ge-

gefundenen Affinitätskonstanten der Seltenen Erden für Dowex ergibt einen Unterschied von $10^{0,99}$ für Er und von $10^{0,98}$ für Y. Die Affinitätskonstanten für Lewatit S 100 liegen also um etwa den gleichen Faktor tiefer. Die Ursache dürfte in der verschiedenen Struktur der beiden Austauscher zu suchen sein.

Abschließend soll noch der Fehler, der bei unseren Messungen auftreten könnte, betrachtet werden. Er könnte von den H^+ -Ionen verursacht werden. Da aber bei dem gewählten pH von 4 die H^+ -Ionenkonzentration um den Faktor 100 kleiner ist als die der untersuchten Metallionen, kann der Fehler höchstens 1 % betragen. Außerdem besitzen die H^+ -Ionen infolge ihrer Einwertigkeit eine sehr geringe Affinität zum Austauscher, so daß der Fehler beträchtlich kleiner bleibt.

10.5 Ein Vergleich der gefundenen Ergebnisse mit theoretischen Betrachtungen über die Selektivität von Ionenaustauschern.

Die Selektivität von Ionenaustauschern läßt sich mit den von Glueckauf⁸²⁾, Gregor⁸³⁾ und Helfferich⁶⁴⁾ gefundenen Beziehungen gut veranschaulichen. Da die Bestimmung der einzelnen in thermodynamische Betrachtungen eingehenden Größen auf außerordentliche Schwierigkeiten stößt, ist eine absolut thermodynamische Betrachtung von geringer Bedeutung. Zieht man jedoch Modellvorstellungen heran, so beschränkt man sich zwar auf eine Gruppe von Eigenschaften, erhält jedoch Beziehungen von praktischer Bedeutung.

Gregor und Glueckauf stellten sich die Matrix des Austauschers elastisch vor, so daß sie sich bei einer Quellung dehnen kann, etwa wie die Platten, die mit Federn verbunden sind. Das gesamte System besteht aus der Matrix mit den Festionen, dem Lösungsmittel und den verschiedenen Gegenionen. Dringt nun die Lösung in den Austauscher ein und bringt ihn zur Quellung, dann übt die Matrix auf die Porenflüssigkeit einen Druck aus. Das Gleichgewicht wird durch die

osmotische Druckdifferenz zwischen Lösung und Porenflüssigkeit sowie das Kontraktionsbestreben des Austauschers bestimmt. Da die Ionen Ladungsträger darstellen, hängt ihre Verteilung außerdem vom inneren elektrischen Potential φ ab. Gleichgewicht wird dann herrschen, wenn das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ der Ionen i in den beiden Phasen gleich ist, also:

$$I\tilde{\mu}_i = II\tilde{\mu}_i \quad (37)$$

Bei Voraussetzung konstanter partieller Molvolumina erhält man durch Einbeziehung von

$$I\tilde{\mu}_i = I\mu_i + z_i F \varphi \quad (38)$$

und den Gleichungen

$$\mu_i(p, m) = \mu_i(\underline{p}) + RT \ln a_i + (p - \underline{p}) v_i \quad (39)$$

und

$$\pi = \bar{P} - \underline{P} \quad (40)$$

die elektrische Potentialdifferenz $\bar{\varphi} - \varphi$ zwischen Austauscher und Lösung, die auch Donnan-Potential E_{Donn} genannt wird:

$$E_{\text{Donn}} = \bar{\varphi} - \varphi = \frac{1}{z_i F} \left(RT \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} - \pi v_i \right) \quad (41)$$

μ_i = chemisches Potential des Ions i .

$\bar{\mu}_i$ = chemisches Potential im Standardzustand.

z_i = elektrochemische Wertigkeit der Teilchen i .

F = Faraday-Zahl

P = Druck

$\underline{P}$ = Normaldruck, zweckmäßig 1 atm.

π = Quellungsdruck.

a_i = Aktivität des Ions i .

Bezeichnungen mit einem darüber gesetzten Strich, zum Beispiel $\bar{P}$, beziehen sich auf den Austauscher im Gegensatz zu anderen, die sich auf die Lösung beziehen.

Wendet man die Gleichung für die beiden Gegenionen A und B an, so kommt man zu der Beziehung:

$$RT \ln \left\{ \left(\frac{\bar{a}_A}{a_A} \right)^{z_B} \left(\frac{a_B}{\bar{a}_B} \right)^{z_A} \right\} = \pi (z_A v_B - z_B v_A) \quad (42)$$

Ersetzt man schließlich die Aktivität durch die Molalität nach

$$a_i = m_i \cdot f_i \quad (43)$$

und definiert einen Gleichgewichtskoeffizienten K_B^A :

$$K_B^A \equiv \frac{m_A^{-|z_A|} \cdot m_B^{|z_A|}}{m_A^{-|z_A|} \cdot m_B^{|z_B|}} \quad (44)$$

dann nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\ln K_B^A = \ln \left(\frac{f_B^{-|z_A|}}{f_A^{-|z_B|}} \right) + \ln \left(\frac{f_A^{|z_B|}}{f_B^{|z_A|}} \right) + \frac{\pi}{RT} (|z_A| v_B - |z_B| v_A) \quad (45)$$

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Trennung Seltener Erden bei der Beladung von Ionenaustauschern läßt sich mit dieser Gleichung diskutieren. Bei einer Berechnung der einzelnen Ausdrücke muß auch die Anwesenheit von Na^+ -Ionen berücksichtigt werden. Für unsere Abschätzung erübrigt sich das jedoch.

Der große Einfluß der Wertigkeit kann mit Hilfe einer Vereinfachung dargelegt werden. Vernachlässigen wir den Quellungsdruck und die spezifischen Wechselwirkungen, dann nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$K_B^A \approx 1 \quad (46)$$

Eine Umformung der Definition von K_B^A mit Hilfe der Definition für den Äquivalentanteil des Ions A in der Lösung:

$$\bar{y}_A \equiv z_A m_A / (z_A m_A + z_B m_B) \quad (47)$$

führt schließlich zu folgender Beziehung:

$$\frac{(\bar{y}_A / \bar{y}_A')^{z_B / z_A}}{(1 - \bar{y}_A) / (1 - \bar{y}_A')} = \left(\frac{\bar{m}}{m} \right)^{1 - z_B / z_A} \left(K_B^A \right)^{1 / |z_A|} \quad (48)$$

In verdünnten Lösungen ($m \ll \bar{m}$) und bei der Verwendung von Austauschern hoher Kapazität steigt der Wert der rechten Seite dieser Gleichung mit zunehmender Wertigkeit von A und fallender von B, das heißt, der Austauscher bevorzugt die

Ionen A um so stärker, je höher die Wertigkeit von A ist und je kleiner die von B, da ja $K_B^A > 0$ eine Selektivität für A bedeutet.

Damit finden die Unterschiede der Verteilungskoeffizienten und der Affinitätskonstanten in den Versuchen 9 eine Erklärung.

Als nächstes soll der Einfluß des Quellungsdruckes und der Größe der Gegenionen dargelegt werden.

Eine Abschätzung der Gleichung 45 ergibt einen unbedeutenden Einfluß der Molvolumina. Da dieser Befund mit dem Experiment nicht übereinstimmt, setzt man statt der Molvolumina der Ionen die der solvatisierten Ionen ein. Man erhält so Ergebnisse, wie sie auch die Praxis liefert. Nach Gregor^{83,85,84)} gilt dann folgende Beziehung:

$$\ln K_B^A \approx \ln \left\{ \left(\frac{\bar{m}_A^*}{m_A^*} \right)^{|z_B|} \left(\frac{m_B^*}{\bar{m}_B^*} \right)^{|z_A|} \right\} = \frac{\pi}{RT} (|z_A| v_B^* - |z_B| v_A^*) \quad (49).$$

v^* = Molvolumen der solvatisierten Ionen.

m^* = Molalität, bezogen auf das freie Lösungsmittel.

K_B^A stimmt nur für Gegenionen gleicher Wertigkeit mit K_B^A überein. Außerdem werden in dieser Gleichung die Verhältnisse f_A/f_B nur als Unterschiede in der Solvation erklärt.

Es ergibt sich also aus der Gleichung folgendes: Ionen mit kleinerem solvatisierten Äquivalentvolumen werden vom Austauscher bevorzugt aufgenommen. Die Bevorzugung nimmt mit der Differenz der Äquivalentvolumina, mit abnehmender Konzentration der Lösung und mit abnehmendem Äquivalentanteil des kleineren Ions zu.

Zu dem gleichen Ergebnis kamen wir auch in unseren Versuchen. Die Modellvorstellung gilt also auch für Gemische von Elementen mit geringen Unterschieden der chemischen Eigenschaften, wie sie die Gruppe der Seltenen Erden darstellt.

11. Zusammenfassung.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Beeinflussung von Trennungen Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode durch Metallionen. Man kann entweder dem Beladungsgemisch ein Metallsalz zusetzen oder die Entwicklersäulen mit der Lösung eines Metallsalzes beladen. Der große Unterschied zwischen den Komplexstabilitäten der Hilfsmetalle und den Komplexstabilitäten der Seltenen Erden wird durch einen weit kleineren der Affinitätskonstanten der Austauschreaktionen kompensiert, so daß eine Reihe von Kationen, nämlich Zn^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cr^{+2} , Mn^{+2} und Fe^{+2} zusammen mit den Seltenen Erden eluiert werden. Cu^{+2} , Ni^{+2} , Al^{+3} und Fe^{+3} werden sogar vor diesen erhalten. Die Maxima der Elutionskurven der Hilfsmetalle liegen entsprechen zwischen Seltenen Erden oder vor Cp. Eine vollständige Trennung zweier Seltener Erden durch Metallzusatz gelingt bei weiter auseinander liegenden. Bei benachbarten ist jedoch nur eine Verbesserung des Trenneffektes festzustellen. Die Elutionskurven der Hilfsmetalle überlagern sich denen der Seltenen Erden. Diese Überlagerung kann so weit führen, daß die Maxima der Seltenen Erden und der Hilfsmetalle zusammenfallen. In solchen Fällen bleibt der Metallzusatz ohne Einfluß auf die Trennung. Eine weitgehende Verbesserung des Trenneffektes wird vor allem bei Gemischen festgestellt, bei welchen der Prozentgehalt der vor dem Metall eluierten Seltenen Erden gering ist. Geeignete Ionen sind in erster Linie Fe^{+2} , Mn^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} und Co^{+2} . Von geringerem Einfluß sind die Ionen Ca^{+2} und Cr^{+3} .

Da der Trenneffekt von der Zahl der Austauschreaktionen abhängt, wird eine Trennung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode dann gut sein, wenn die Kationen der Entwicklersäulen vor den Seltenen Erden eluiert werden. In diesem Falle steht zur Einstellung des Austauschgleichgewichtes eine längere Zeit zur Verfügung.

Wie die Versuche zeigen, ist ein guter Trenneffekt mit einer großen Zahl an Vorfraktionen und einer kleinen Zahl an Mischfraktionen zwischen Seltenen Erden und Entwicklermetall verbunden. Der größte Trenneffekt kann bei Entwickler-säulen im Cu^{+2} und H^{+} - Stadium festgestellt werden, ein etwas geringerer bei Zn^{+2} , Ni^{+2} und Cd^{+2} .

Die Durchbruchskapazität von Austauschersäulen ist eine Funktion der Konzentration der Beladungslösung, der Tropfgeschwindigkeit der Austauschersäulen, des pH und des Gehaltes an NH_4Cl . Geringe Änderungen dieser Faktoren bewirken häufig starke Kapazitätsschwankungen. Ohne Einfluß auf die Kapazität ist die Korngröße des Austauschers.

Die Verteilung einer Seltenen Erde auf einer Austauschersäule erfolgt in Form von Zonen großer und kleiner Kapazität. Diesen Effekt überlagert sich bei der Beladung mit Gemischen ein zweiter. Der Austauscher ist imstande, trotz der kleinen Affinitätsunterschiede der Seltenen Erden die Bestandteile bereits bei der Beladung zu ordnen. Seltene Erden großer Affinität werden am Säulenkopf, die kleiner Affinität am unteren Ende fixiert. In allen Fällen befinden sich an den beiden Enden der Säule Kapazitätsmaxima. Die ordnende Wirkung des Austauschers hängt vom Prozentgehalt des Gemisches, von der Tropfgeschwindigkeit, vom pH und der Konzentration der Beladungslösung ab.

Die geringe Anreicherung bei der Beladung kann mit Komplexbildner verbessert werden. Dabei dehnt sich das Erdenband nur bis zu einer bestimmten Länge, nämlich auf etwa das dreifache.

Eine Abtrennung von Seltenen Erden großer Affinität aus Gemischen mit Hilfe eines Kreisverfahrens führt nicht zum Ziel. Während man bei einmaligem Durchlauf eine gute Trennung des Ausgangsgemisches erhält, verschlechtert sich der Trenneffekt bei den folgenden Durchläufen, bis sich schließlich ein Gemisch einstellt, das unverändert die Säule passiert.

Die Affinitätskonstanten von Metallionen zu Lewatit S 100

zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Wertigkeit. Sie nehmen mit steigender Wertigkeit zu. Die Affinitätskonstanten der Seltenen Erden verlaufen komplementär zu den Komplexstabilitätskonstanten. Bei den untersuchten zweiwertigen Kationen kann dieser Zusammenhang nicht festgestellt werden, da noch andere Effekte wie zum Beispiel Ionenpaarbildung, eine Rolle spielen.

12. Literaturverzeichnis.

- 1.) S. Sudgen und S. R. Tailby,
J. chem. Soc. (London) 1949, S. 136-137.
- 2.) W. Prandtl,
Z. anorg. allg. Chem. 258 1938, S. 65-68.
- 3.) W. Prandtl und Lösch,
Z. anorg. allg. Chem. 122, S. 159-166.
- 4.) W. Prandtl und Rauschenberger,
Z. anorg. allg. Chem. 129, S. 176-180.
- 5.) W. Prandtl und Rauschenberger,
Z. anorg. allg. Chem. 122, S. 311-314.
- 6.) W. Prandtl und Huttner,
Z. anorg. allg. Chem. 136, S. 289-294.
- 7.) F. Trombe,
Bull. Soc. Chim. France 10, S. 127-128.
- 8.) L. M. Donnis und A. B. Ray,
J. Amer. chem. Soc. 40 1917, S. 174.
- 9.) L. M. Donnis und P. A. van der Meulen,
J. Amer. chem. Soc. 37 1915, S. 1963.
- 10.) H. W. Balk und L. F. Yntema,
J. Amer. chem. Soc. 52 1930, S. 4264,
- 11.) L. F. Yntema,
J. Amer. chem. Soc. 52 1930, S. 2762.
- 12.) E. S. Hopkins,
Trans. elektrochem. Soc. 66 1934.
- 13.) K. J. Marsh,
J. chem. Soc. (London) 1934, S. 1972.
- 14.) P. W. Selwodd,
J. Amer. chem. Soc. 57 1935, S. 1145.
- 15.) W. Kapfenberger,
Z. analyt. Chem. 105 1936, S. 199.
- 16.) D. W. Pearce, C. R. Nasser und B. S. Hopkins,
Trans. elektrochem. Soc. 69 1936, Preprint. 11.

- 17.) A. Brukl,
Z. f. angew. Chem. 50 1937, S. 25.
- 18.) K. J. Marsh,
J. chem. Soc. (London) 1937, S. 1367.
- 19.) A. Brukl,
Angew. Chem. 52 1939, S. 151.
- 20.) K. J. Marsh,
J. chem. Soc. (London) 1943, S. 531,
J. chem. Soc. (London) 1942, S. 8,
J. chem. Soc. (London) 1942, S. 253.
- 21.) W. Noddack und E. Wicht,
Ber. d. Bunsenges. f. physik. Chem. 56 1952, S. 893.
- 22.) I. Noddack und E. Wicht,
Z. f. chem. Technik 7 1955, S. 3.
- 23.) W. Noddack und H. Poltmann,
Diplomarbeit 1955.
- 24.) W. Fischer, W. Dietz und O. Jübermann,
Naturwiss. 25 1937, S. 348,
Angew. Chem. 66 1954, S. 317.
- 25.) E. Lange und K. Nagel,
Z. f. Elektrochemie 42 1936, S. 210.
- 26.) G. Russell und D. W. Pearce,
J. Amer. chem. Soc. 65 1943, S. 559.
- 27.) E. R. Tompkins, J. X. Khym und E. W. Cohn,
J. Amer. chem. Soc. 69 1947, S. 2769.
- 28.) E. R. Tompkins und D. H. Harris,
J. Amer. chem. Soc. 69, 1947, S. 2792.
- 29.) S. W. Mayer und E. R. Tompkins,
J. Amer. chem. Soc. 69 1947, S. 2866.
- 30.) F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow und N. R. Slight,
J. Amer. chem. Soc. 69 1947, S. 2777.
- 31.) F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, J. E. Powell
J. M. Wright und T. A. Butler,
J. Amer. chem. Soc. 69 1947, S. 2786.

- 32.) F. H. Spedding, E. J. Fulmer, T. A. Butler, E. M. Gladrow,
J. E. Powell, M. Cobush, P. E. Porter, J. M. Wright,
J. Amer. chem. Soc. 69 1947, S. 2812.
- 33.) F. H. Spedding, E. J. Fulmer, T. A. Butler, B. Ayers,
J. E. Powell, A. D. Trevebaugh und R. Thompson,
J. Amer. chem. Soc. 72 1950, S. 1671.
- 34.) F. H. Spedding, J. E. Fulmer, T. A. Butler, J. E. Powell,
J. Amer. chem. Soc. 72 1950, S. 2349.
- 35.) F. H. Spedding, E. J. Fulmer und T. A. Butler,
J. Amer. chem. Soc. 72 1950, S. 2354.
- 36.) F. H. Spedding,
Disc. Faraday Soc. 1949, S. 215.
- 37.) E. R. Tompkins,
Disc. Faraday Soc. 1949, S. 232.
- 38.) E. R. Tompkins,
J. of chem. Educ. 1949, S. 95.
- 39.) E. R. Tompkins,
J. of chem. Educ. 1949, S. 32.
- 40.) F. H. Spedding, E. J. Fulmer, J. E. Powell, T. A. Butler,
I. S. Yalle,
J. Amer. chem. Soc. 73 1951, S. 4840.
- 41.) E. H. Ketelle und G. E. Boyd,
J. Amer. chem. Soc. 74 1952, S. 856.
- 42.) F. H. Spedding,
J. Amer. chem. Soc. 74 1952, S. 946.
- 43.) F. H. Spedding,
J. Amer. chem. Soc. 76 1954, S. 2545.
- 44.) F. H. Spedding und J. E. Powell,
J. Amer. Chem. Soc. 76 1954, S. 2550.
- 45.) F. T. Fitch und D. R. Russel,
Analyt. Chem. 23 1951, S. 1469.
- 46.) F. T. Fitch und D. R. Russel,
Can. J. Research 1951, S 363.
- 47.) J. Lories und F. Trombe,
C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 236 1953, S. 1567.

- 48.) J. Lories und F. Trombe,
C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 236 1935, S. 1670.
- 49.) J. Lories und D. Carminati,
C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 239 1953, S. 1328.
- 50.) J. Lories und J. Quesney,
Comptes rendus 240 1954, S. 1643.
- 51.) J. Lories,
Comptes rendus 240 1955, S. 1537.
- 52.) J. Lories,
Vortrag zum Symposium über Seltene Erden in Leipzig 1956.
- 53.) L. Holleck und L. Hartinger,
Angew. Chem. 66 1954, S. 586.
- 54.) L. Hartinger,
Dissertation Freiburg 1955.
- 55.) L. Wolf und J. Massone,
Vortrag zum Symposium über Seltene Erden in Leipzig 1956.
- 56.) F. H. Spedding,
J. Amer. chem. Soc. 76 1954, S. 2557.
- 57.) W. Noddack und G. Oertel,
Dissertation Erlangen 1958.
- 58.) W. Noddack und J. Woidt,
Diplomarbeit Erlangen 1959.
- 59.) W. Noddack und W. Korneli,
Diplomarbeit Erlangen 1959.
- 60.) G. Dickel und K. Totzmann,
Angew. Chem. 63 1951, S. 450.
- 61.) G. Dickel und L. v. Nieciecki,
Elektrochem. 59 1955, S. 931.
- 62.) G. Dickel und Meyer,
Elektrochem. 57 1953, S. 901.
- 63.) G. E. Boyd und Mitarb.,
J. Amer. chem. Soc. 69 1947, S. 2849.
- 64.) F. Helfferich,
Ionenaustauscher, 1959.
- 65.) R. Griebbach,
Austauschadsorption an Austauschern.

- 66.) G. Schwarzenbach,
Helv. chim. Acta 28 1945, S. 828.
- 67.) G. Schwarzenbach,
Helv. chim. Acta 31 1948, S. 311.
- 68.) G. Schwarzenbach,
Helv. chim. Acta 34 1951, S. 1492.
- 69.) G. Schwarzenbach und H. Ackermann,
Helv. chim. Acta 35 1952, S. 485.
- 70.) D. Eckhardt,
Dissertation Freiburg (1954).
- 71.) R. C. Vickery,
J. chem. Soc. (London) 1952, S. 4357.
- 72.) G. Weidmann und G. Liebold,
Angew. Chem. 69 1957, S. 753.
- 73.) W. C. Bastian und L. Lapidus,
J. Physic. Chem. 60 1956, S. 816.
- 74.) E. Glueckauf, K. H. Barker und G. P. Kitt,
Disc. Faraday Soc. 7 1949, S. 199.
- 75.) L. Lapidus und N. R. Amundson,
J. Physic. Chem. 56 1952, S. 984.
- 76.) C. N. Merriam Jr., R. W. Southwarth und H. C. Thomas,
J. Chem. Physics 20 1952, S. 1842.
- 77.) E. Lange,
Chemische Thermodynamik, 1949.
- 78.) O. Samuelson,
Ion Exchange Technology, 1956.
- 79.) A. S. Michaels,
Ind. Eng. Chem. 44 1952, S. 1922.
- 80.) O. Samuelson,
Svensk Kem. Tidskr. 53 1941, S. 422.
Svensk Kem. Tidskr. 58 1946, S. 247.
- 81.) E. R. Tompkins, D. H. Haries und J. X. Khym,
J. Amer. chem. Soc. 71 1949, S. 2504.
- 82.) E. Glueckauf,
Proc. Roy. Soc. (London) A 214 1952, S. 207.

- 83.) H. P. Gregor,
J. Amer. chem. Soc 70 1948, S. 1293.
J. Amer. chem. Soc 73 1951, S. 642.
- 84.) H. P. Gregor und J. I. Bregman,
J. Colloid Sci. 6 1951, S. 323.
- 85.) H. P. Gregor und M. Fredrick,
Ann. N. Y. Acad. Sci 57 1953, S. 87.
- 86.) F. H. Spedding und J. E. Powell,
Ion Exchange Technology, 1956.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1959 bis zum Februar 1961 am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie Bamberg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof.. Dr. W. Noddack für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, sowie für seine wohlwollende Unterstützung meinem wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Als erster von zwei Söhnen des Sattler- und Tapezierermeisters Oskar Zimmerhackl und seiner Ehefrau Marie, einer geborenen Beschta, wurde ich am 3.3.1931 in Wiesengrund (C.S.R.) geboren. In Mies besuchte ich von 1937 bis 1941 die Volksschule, anschließend bis 1945 die Oberschule. Nach meiner Internierung trat ich 1947 in die Oberrealschule in Ansbach ein, wo ich im Juli 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1951/52 bezog ich die Universität Erlangen und begann das Chemiestudium. Im Juli 1955 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 29.11.1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Nach Beendigung der Diplomarbeit im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen bei Herrn Prof. Dr. E. Buchta begann ich im Juni 1959 meine Doktorarbeit am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg, welche ich im Februar 1961 beendete.

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit, Anleitungen und Ratschläge von Herrn Prof. Dr. W. Noddack ausgenommen, selbständig, ohne fremde Hilfe ausgeführt habe.

Bamberg, den 20. Mai 1961

Oskar Zimmerhackl

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN